

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003年6月12日 (12.06.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/048268 A1

(51) 国際特許分類7: C09K 11/06, H05B 33/14

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/12592

(22) 国際出願日: 2002年12月2日 (02.12.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2001-368036 2001年12月3日 (03.12.2001) JP  
特願2002-18009 2002年1月28日 (28.01.2002) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 東洋インキ製造株式会社 (TOYO INK MFG. CO., LTD.) [JP/JP]; 〒104-8377 東京都中央区京橋二丁目3番13号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 鬼久保俊一 (ONIKUBO,Toshikazu) [JP/JP]; 〒104-8377 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内 Tokyo (JP). 尾立嘉岳 (ORYU,Yoshitake) [JP/JP]; 〒104-8377 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内 Tokyo (JP). 天野真臣

(AMANO,Masaomi) [JP/JP]; 〒104-8377 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内 Tokyo (JP). 真木伸一郎 (MAKI,Shinichiro) [JP/JP]; 〒104-8377 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内 Tokyo (JP). 矢内宏幸 (YANAI,Hiroyuki) [JP/JP]; 〒104-8377 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内 Tokyo (JP). 八木弾生 (YAGI,Tadao) [JP/JP]; 〒104-8377 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 三好秀和 (MIYOSHI,Hidekazu); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門1丁目2番3号 虎ノ門第一ビル9階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(国内): CN, JP, KR, US.

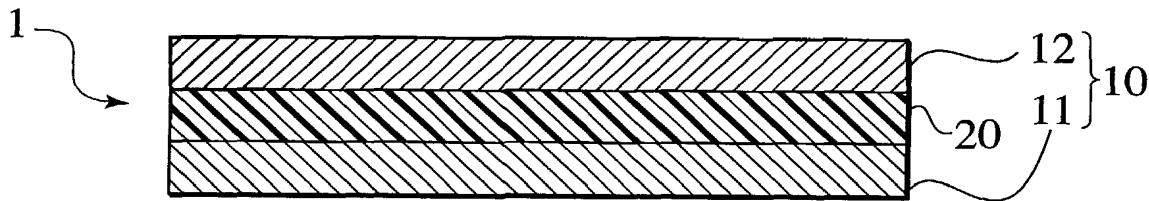
(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: COMPOSITION FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT USING THE SAME

(54) 発明の名称: 有機エレクトロルミネセンス素子用組成物およびそれを使用した有機エレクトロルミネセンス素子



(57) Abstract: A composition for an organic electroluminescence element comprising (A) a compound having a perylene ring and (B) a compound having a diketopyrrolopyrrole skeleton; and an organic EL element which comprises a pair of electrodes composed of an anode and a cathode and one or more organic layer containing a luminous layer, wherein at least one layer of the organic layers comprises the above composition for an organic electroluminescence element. Further, a composition for an organic electroluminescence element which comprises (C) a compound providing a solid film exhibiting a fluorescence spectrum having a peak wavelength at 550 nm or more and (D) a compound such that a solid film consisting of (C) and 5 wt % relative to (C) of (D) has a fluorescence spectrum in a region of 500 to 800 nm wherein an area of a portion having a wave length of 600 nm or less accounts for 20 % or less relative to that of the whole region; and an organic EL element which has a luminous layer comprising the composition.

[続葉有]

WO 03/048268 A1



---

(57) 要約:

ペリレン環を有する化合物 (A) とジケトピロロピロール骨格を有する化合物 (B) とを含む有機エレクトロルミネセンス (EL) 素子用組成物、ならびに、陽極と陰極とからなる一対の電極と、前記電極間に形成された発光層を含む一層以上の有機層とを含み、この有機層のうちの少なくとも一層が上記有機EL素子用組成物からなる層である有機EL素子を開示する。さらに、固体膜の蛍光スペクトルのピーク波長が 550 nm 以上である化合物 (C) と、前記化合物 (C) に対し 5 重量% 含有させた固体膜の 500 ~ 800 nm の蛍光スペクトル領域における 600 nm 以下の波長部分の占める面積が全体の 20 % 以下である化合物 (D) とを含む有機EL素子用組成物、ならびに、この組成物からなる発光層を備えた有機EL素子を開示する。

## 明 紹 書

有機エレクトロルミネセンス素子用組成物  
およびそれを使用した有機エレクトロルミネセンス素子

5

## 技 術 分 野

本発明は、平面光源や表示等に使用される有機エレクトロルミネセンス（E L）素子用組成物（有機E L素子用材料）およびそれを用いた有機E L素子に関する。

10

## 背 景 技 術

有機物質を使用したE L素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの開発が行われている。一般にE L素子は、発光層および該層をはさんだ一対の対向電極から構成されている。発光は、両電極間に電界が印加されると、陰極側から電子が注入され、陽極側から正孔が注入され、この電子が発光層において正孔と再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際に、エネルギーを光として放出する現象である。

従来の有機E L素子は、無機E L素子に比べて駆動電圧が高く、発光輝度や発光効率が低く、特性劣化も著しいため、実用化には至っていなかった。しかし、近年、10V以下の低電圧で発光する高い蛍光量子効率を持つ有機化合物を含む薄膜を積層した有機E L素子が報告され、関心を集めている（App. Phys. Lett., 第51巻, 913頁, 1987年発行参照）。この方法によれば、金属キレート錯体を発光層、アミン系化合物を正孔注入層に使用して、高輝度の緑色発光を得ることができ、6～10Vの直流電圧で輝度は数1000（cd/m<sup>2</sup>）、最大発光効率は1.5（1m/W）を達成して、実用レベルに近い性能を有している。

有機E L素子の中でも、特に橙色～赤色の発光を得るための有機E L素子用発光材料としては、C. H. Chenら著, Macromol. Symp., 第12

5号、34～36頁および49～58頁、1997年発行に記載されているDCM、DCJ、DCJT、DCJTBといった4H-ピラン誘導体が報告されているが、発光輝度が低いという問題があった。

5 このように、橙色～赤色の高輝度発光を得るための従来の有機EL素子用発光材料は、いずれも充分な発光輝度を有しておらず、寿命の短いものであった。一方、黄色～赤色の発光材料は平面性が高く、また、より長波長の蛍光を得ることができるように分子内に電子供与性の部分と電子吸引性の部分を持つ極性の高い分子構造であるため、有機EL素子用発光材料として用いる場合、同種分子同士が相互作用することによって励起した分子が発光せずに失活してしまう“濃度消光”等の好ましくない現象が発生し易い。置換基の数を増やす、立体的にかさ高い置換基を導入する等の改良が試みられているが、それに伴う分子量の増大により、溶剤に対する溶解性が低下し、または素子作成時の蒸着性が悪くなる等の作業性の悪化が懸念される。そのため、このような作業性の悪化を招くことなく、より一層の高い発光輝度と長い寿命を持った有機EL素子用材料が求められていた。

15 高い発光輝度と長い寿命を両立するために、ドーピングという手法が取られるが、膜の主成分となるホスト材料と発光成分となるドーピング材料（ドーパント）の良好な組み合わせを見つけることが重要な課題であった。

### 発明の開示

20 本発明の第一の側面によれば、ペリレン環を有する化合物（A）とジケトピロロピロール骨格を有する化合物（B）とを含む有機EL（エレクトロルミネンス）素子用組成物（以下、「組成物X」と記す。）が提供される。

本発明の第二の側面によれば、以下の特性を有する化合物（C）と化合物（D）とを含む有機エレクトロルミネンス素子用組成物（以下、「組成物Y」と記す。）が提供される：

（1）化合物（C）：固体膜の蛍光スペクトルのピーク波長が550nm以上である化合物；

(2) 化合物 (D) : 前記化合物 (C) に対し 5 重量% 含有させた固体膜の 500 ~ 800 nm の蛍光スペクトル領域における 600 nm 以下の波長部分の占める面積が全体の 20 % 以下である化合物。

本発明の第三の側面によれば、陽極と陰極とからなる一対の電極と、この電極間に形成された発光層を含む一層以上の有機層とを含む有機EL素子であって、前記有機層のうちの少なくとも一層が上記組成物 X からなる層である有機EL素子が提供される。

本発明の第四の側面によれば、陽極と陰極とからなる一対の電極と、この電極間に形成された少なくとも一層の発光層とを含む有機EL素子であって、前記発光層のうちの少なくとも一層が上記組成物 Y からなる層である有機EL素子が提供される。

#### 図面の簡単な説明

Fig. 1 は、有機EL素子の一実施形態を模式的に示す断面図である。

Fig. 2 は、化合物 (A 4) に化合物 (B 9) を 5 重量% 含有するように共蒸着した膜厚 30 nm の薄膜の蛍光スペクトル (2 点鎖線)、および実施例 8 における EL 発光スペクトル (実線) (スペクトルの面積が等しくなるように強度を調整後) を示すチャートである。

#### 発明を実施するための最良の形態

組成物 X は、ペリレン環を有する化合物 (A) とジケトピロロピロール骨格を有する化合物 (B) とを含んでいる。

無置換のペリレンは青色の蛍光を発するが、置換基を有することにより蛍光波長が長波長化していく。置換基を多数有する場合、置換基により共役系が拡大する場合、置換基に電子吸引または供与効果がある場合には、波長シフトが大きい。特にアルコキシル基、アリールオキシ基、アミノ基などの電子供与基を有する場合には、大きな波長シフトが見られる場合があり、特に置換基を有するアミノ基

をペリレン環に付加することにより、目的とする色を含む黄色から赤色の広範囲の色調を持つ強い蛍光を有する化合物を比較的容易に得ることができる。

ペリレン環に付加する置換基としては、1価の脂肪族炭化水素基、1価の芳香族炭化水素基、1価の脂肪族複素環基、1価の芳香族複素環基、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシル基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基等が挙げられる。

ここで、1価の脂肪族炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基が挙げられ、これらは炭素数1～18であることが好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ペンタデシル基、オクタデシル基等の炭素数1～18のアルキル基；ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、イソプロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1-オクテニル基、1-デセニル基、1-オクタデセニル基等の炭素数2～18のアルケニル基；エチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基、1-ブチニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、1-オクチニル基、1-デシニル基、1-オクタデシニル基等の炭素数2～18のアルキニル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロオクタデシル基、2-ボルニル基、2-イソボルニル基、1-アダマンチル基等の炭素数3～18のシクロアルキル基が挙げられる。

1価の芳香族炭化水素基としては、炭素数6～30の1価の単環、縮合環、環集合芳香族炭化水素基が挙げられる。具体的には、フェニル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、2,4-キシリル基、p-クメニル基、メシチル基等の炭素数6～30の1価の単環芳香族炭化水素基；1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アンスリル基、2-アンスリル基、5-アンスリル基、1-フェ

ナヌスリル基、9-フェナンスリル基、1-アセナフチル基、2-アズレニル基、1-ピレニル基、2-トリフェニレル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、1-ペリレニル基、2-ペリレニル基、3-ペリレニル基、2-トレフェニレニル基、2-インデニル基、1-アセナフチレニル基、2-ナフタセニル基、2-ペニタセニル基等の炭素数10～30の1価の縮合環炭化水素基；o-ビフェニリル基、m-ビフェニリル基、p-ビフェニリル基、テルフェニリル基、7-(2-ナフチル)-2-ナフチル基等の炭素数12～30の1価の環集合炭化水素基が挙げられる。

1価の脂肪族複素環基としては、3-イソクロマニル基、7-クロマニル基、3-クマリニル等の炭素数3～18の1価の脂肪族複素環基が挙げられる。

1価の芳香族複素環基としては、2-フリル基、3-フリル基、2-チエニル基、3-チエニル基、2-ベンゾフリル基、2-ベンゾチエニル基、2-ピリジル基、3-ピリジル基、4-ピリジル基、2-キノリル基、3-キノリル基、4-キノリル基、1-イソキノリル基、4-キノリル基、2-ピラジニル基等の炭素数3～30の1価の芳香族複素環基が挙げられる。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子が挙げられる。

アルコキシル基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、tert-ブトキシ基、オクチルオキシ基、tert-オクチルオキシ基、2-ボルニルオキシ基、2-イソボルニルオキシ基、1-アダマンチルオキシ基等の炭素数1～18のアルコキシル基が挙げられる。

アリールオキシ基としては、フェノキシ基、4-tert-ブチルフェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、9-アンスリルオキシ基等の炭素数6～30のアリールオキシ基が挙げられる。

アルキルチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、tert-ブチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基等の炭素数1～18のアルキルチオ基が挙げられる。

アリールチオ基としては、フェニルチオ基、2-メチルフェニルチオ基、4-

tert-ブチルフェニルチオ基等の炭素数6～30のアリールチオ基が挙げられる。

アシル基としては、アセチル基、プロピオニル基、ピバロイル基、シクロヘキシカルボニル基、ベンゾイル基、トルオイル基、アニソイル基、シンナモイル基等の炭素数2～18のアシル基が挙げられる。

アルコキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基等の炭素数2～18のアルコキシカルボニル基が挙げられる。

アリールオキシカルボニル基としては、フェノキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等の炭素数2～18のアリールオキシカルボニル基が挙げられる。

アルキルスルホニル基としては、メシル基、エチルスルホニル基、プロピルスルホニル基等の炭素数2～18のアルキルスルホニル基が挙げられる。

アリールスルホニル基としては、ベンゼンスルホニル基、p-トルエンスルホニル基等の炭素数2～18のアリールスルホニル基が挙げられる。

以上に述べたペリレン環に付加する置換基は、別の上記置換基によってさらに置換されていてもよいし、これら置換基同士が結合して環を形成し、例えばベンゾペリレン環やテリレン環等になっていてもよい。

上記の置換基の置換位置は、特に限定されるものではないが、置換基の1つはペリレン環の3位に付加していることが好ましい。たとえばペリレン環の3位にアミノ基が結合するような構造である場合、ペリレン環とアミノ基とのなす角が比較的同一平面に保たれるため蛍光性が強くなり、有機EL素子として用いた場合の発光輝度が向上するからである。

上記の置換基の炭素数は、1～18が好ましく、1～12がさらに好ましい。置換基の炭素数が多くなると、溶剤に対する溶解性が乏しくなるため、精製が困難になる、素子作製時の作業性が悪くなる、蒸着によって素子を作製する場合の蒸着性が悪くなる、といった点が懸念されるためである。

上記の置換基の置換数は、特に限定されないが、合成のしやすさや生成物の特性、特に蒸着で用いる場合はその特性の観点から、1～8であることが好ましく、1～4がさらに好ましい。置換基が複数である場合、それらは同種であってもよいし、異なる置換基の組み合わせであってもよい。

5 上記の置換基のうち、好ましい基としては、置換もしくは未置換のアミノ基が挙げられる。このアミノ基への置換基としては、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基が挙げられ、これらの具体例としては、ペリレン環への置換基として前述した基が挙げられる。なかでも好ましいのは、二置換アミノ基であり、特には2個ともアリール基で置換されたジアリールアミノ基である。ここで、「アリール基」には、芳香族炭化水素基とともに芳香族複素環基も含まれ、先に例示した1価の芳香族炭化水素基、1価の芳香族複素環基を好ましく用いることができる。

10

15 二置換アミノ基の具体例としては、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジ(sec-ブチル)アミノ基、ジ(tert-ブチル)アミノ基、ジペンチルアミノ基、ジイソペンチルアミノ基、ジネオペンチルアミノ基、ジ(tert-ペンチル)アミノ基、ジヘキシルアミノ基、ジイソヘキシルアミノ基、ジヘプチルアミノ基、ジオクチルアミノ基、ジノニルアミノ基、ジデシルアミノ基、ジウンデシルアミノ基、ジドデシルアミノ基、ジトリデシル基、ジテトラデシルアミノ基、ジペンタデシルアミノ基、ジヘキサデシルアミノ基、ジヘプタデシルアミノ基、ジオクタデシルアミノ基、ジノナデシルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジビフェニリルアミノ基、ビス(ターフェニリル)アミノ基、ビス(クオーターフェニリル)アミノ基、ジ(o-トリル)アミノ基、ジ(m-トリル)アミノ基、ジ(p-トリル)アミノ基、ジキシリルアミノ基、ジ(o-クメニル)アミノ基、ジ(m-クメニル)アミノ基、ジ(p-クメニル)アミノ基、ジメシチルアミノ基、ジペンタレニルアミノ基、ジインデニルアミノ基、ジナフチルアミノ基、ビス(ビナフタレニル)アミノ基、ビス(ターナフタレニル)アミノ基、

20

25

ビス(クオーターナフタレニル)アミノ基、ジアズレニルアミノ基、ジヘプタレニルアミノ基、ビス(ビフェニレニル)アミノ基、ジインダセニルアミノ基、ジフルオランテニルアミノ基、ジアセナフチレニルアミノ基、ビス(アセアントリレニル)アミノ基、ジフェナレニルアミノ基、ジフルオレニルアミノ基、ジアントリルアミノ基、ビス(ビアントラセニル)アミノ基、ビス(ターアントラセニル)アミノ基、  
5 ビス(クオーターアントラセニル)アミノ基、ビス(アントラキノリル)アミノ基、ジフェナントリルアミノ基、ジトリフェニレニルアミノ基、ジピレニルアミノ基、ジクリセニルアミノ基、ジナフタセニルアミノ基、ジプレイアデニルアミノ基、ジピセニルアミノ基、ジペリレニルアミノ基、ビス(ペンタフェニル)アミノ基、  
10 ジペンタセニルアミノ基、ビス(テトラフェニレニル)アミノ基、ビス(ヘキサフェニル)アミノ基、ジヘキサセニルアミノ基、ジルビセニルアミノ基、ジコロネニルアミノ基、ビス(トリナフチレニル)アミノ基、ビス(ヘプタフェニル)アミノ基、ジヘプタセニルアミノ基、ジピラントレニルアミノ基、ジオバレニルアミノ基、メチルエチルアミノ基、メチルプロピルアミノ基、メチルブチル基、メチルペンチルアミノ基、メチルヘキシルアミノ基、エチルプロピルアミノ基、エチルブチルアミノ基、エチルペンチルアミノ基、エチルヘキシルアミノ基、プロピルブチルアミノ基、プロピルペンチルアミノ基、プロピルヘキシルアミノ基、ブチルペンチルアミノ基、ブチルヘキシルアミノ基、ペンチルヘキシルアミノ基、フェニルビフェニリルアミノ基、フェニルターフェニリルアミノ基、フェニルナフチルアミノ基、フェニルアントリルアミノ基、フェニルフェナントリルアミノ基、ビフェニリルナフチルアミノ基、ビフェニリルアントリルアミノ基、ビフェニリルフェナントリルアミノ基、ナフチルアントリルアミノ基、ナフチルフェナントリルアミノ基、ナフチルターフェニリルアミノ基、アントリルフェナントリルアミノ基、アントリルターフェニリルアミノ基、  
15 メチルフェニルアミノ基、メチルビフェニリルアミノ基、メチルナフチルアミノ基、メチルアントリルアミノ基、メチルフェナントリルアミノ基、メチルターフェニリルアミノ基、エチルフェニルアミノ基、エチルビフェニリルアミノ基、エチルナフチルアミノ基、  
20 エチルアントリルアミノ基、エチルフェナントリルアミノ基、エチルターフェニリルアミノ基、エチルビフェニリルアミノ基、エチルナフチルアミノ基、  
25

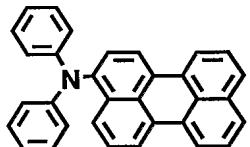
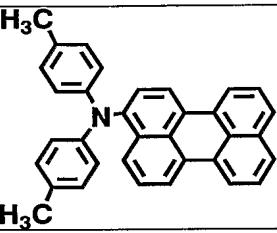
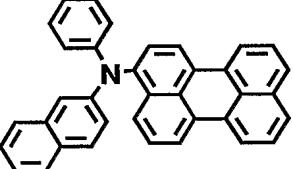
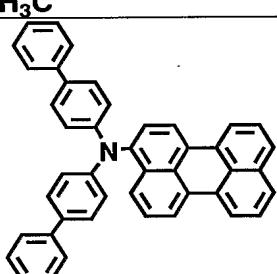
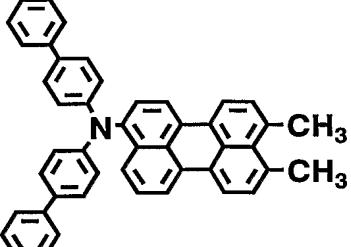
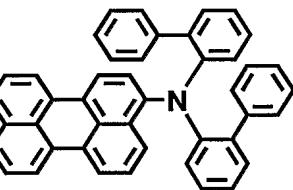
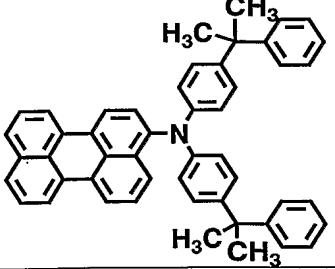
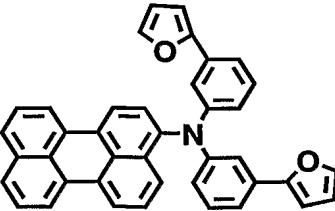
チルナフチルアミノ基、エチルアントリルアミノ基、エチルフェナントリルアミノ基、エチルターフェニリルアミノ基、プロピルフェニルアミノ基、プロピルビフェニリルアミノ基、プロピルナフチルアミノ基、プロピルアントリルアミノ基、プロピルフェナントリルアミノ基、プロピルターフェニリルアミノ基、ブチルフェニルアミノ基、ブチルビフェニリルアミノ基、ブチルナフチルアミノ基、ブチルアントリルアミノ基、ブチルフェナントリルアミノ基、ブチルターフェニリルアミノ基、ペンチルフェニルアミノ基、ペンチルビフェニリルアミノ基、ペンチルナフチルアミノ基、ペンチルアントリルアミノ基、ペンチルフェナントリルアミノ基、ペンチルターフェニリルアミノ基、ヘキシルフェニルアミノ基、ヘキシルアントリルアミノ基、ヘキシルナフチルアミノ基、ヘキシルビフェニリルアミノ基、ヘキシルフェナントリルアミノ基、ヘキシルターフェニリルアミノ基、ヘキシルアントリルアミノ基、ヘキシルフェナントリルアミノ基、ヘキシルターフェニリルアミノ基、ジピリジルアミノ基、ジキノリルアミノ基、ジイソキノリルアミノ基、ジピリミジニルアミノ基、フェニルピリジルアミノ基等が挙げられる。

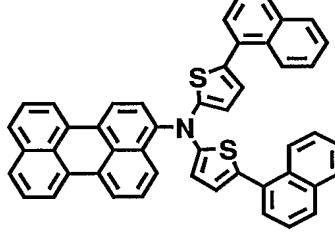
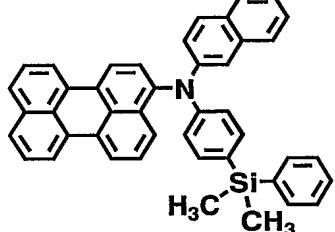
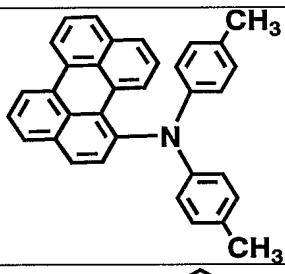
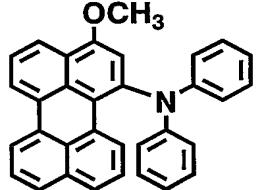
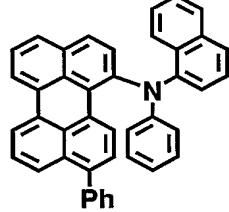
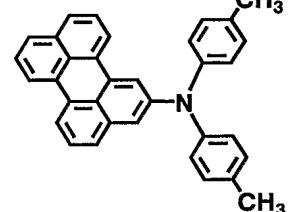
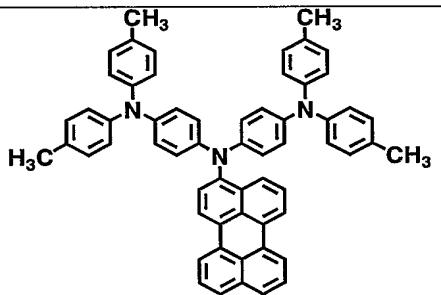
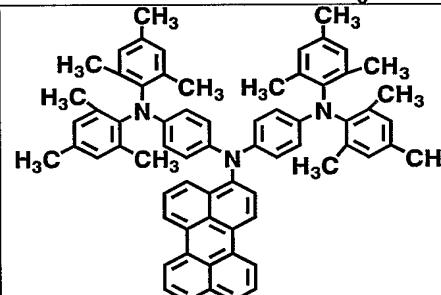
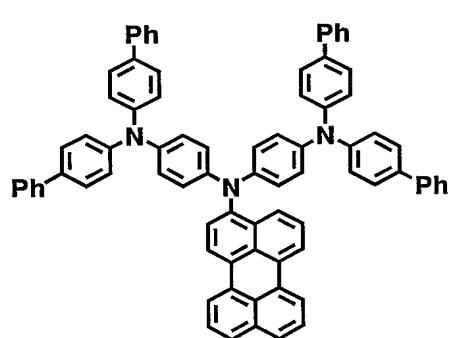
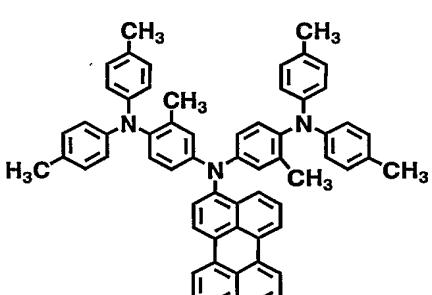
ペリレン環に置換させるアミノ基の個数は、特に限定されるものではない。蛍光波長を長波長側へシフトさせるには置換数が多い方が好ましいが、合成時の副生成物の生成、蒸着特性の観点からは、アミノ基の置換数は1～4個程度であることが好ましい。比較的簡単なアミノ基構造の置換基を用いて橙色から赤色蛍光の化合物を得るには、2～4個置換させることが好ましいが、他方、異性体生成の制御が難しくなる。アミノ基が1個の場合はアミノ基置換位置の異なる異性体生成の制御は容易であるが、アミノ基自体が比較的簡単な構造では黄緑色から黄色蛍光となるため、橙色から赤色蛍光の化合物を得るにはアミノ基に置換したアリール基にさらに置換基を付加するなど、その構造をやや複雑にする必要がある。

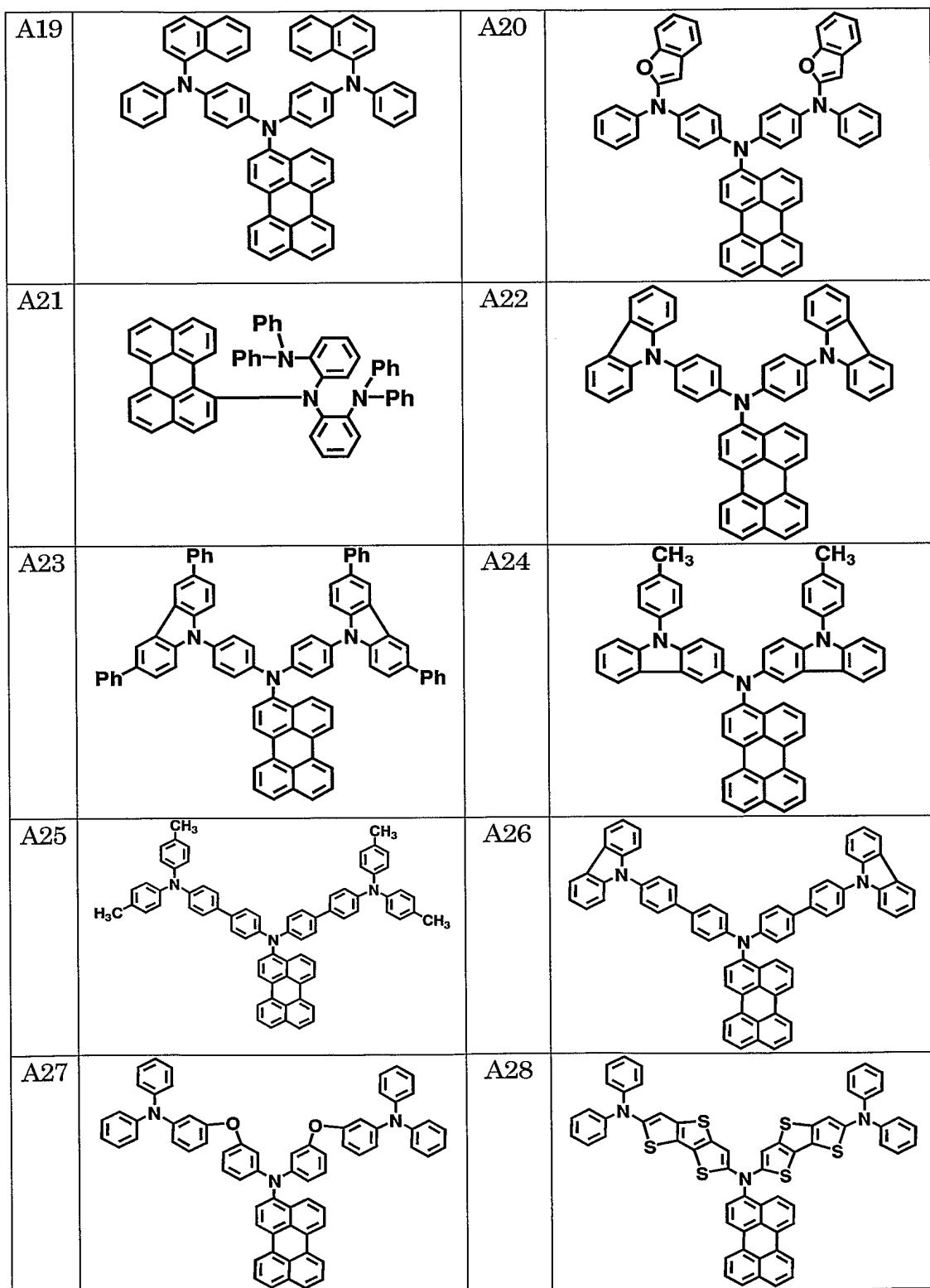
ただし、この化合物（A）をホストとし、ドーピング材料とともに使用する場合には、黄緑色から黄色蛍光の化合物でも差し支えない。

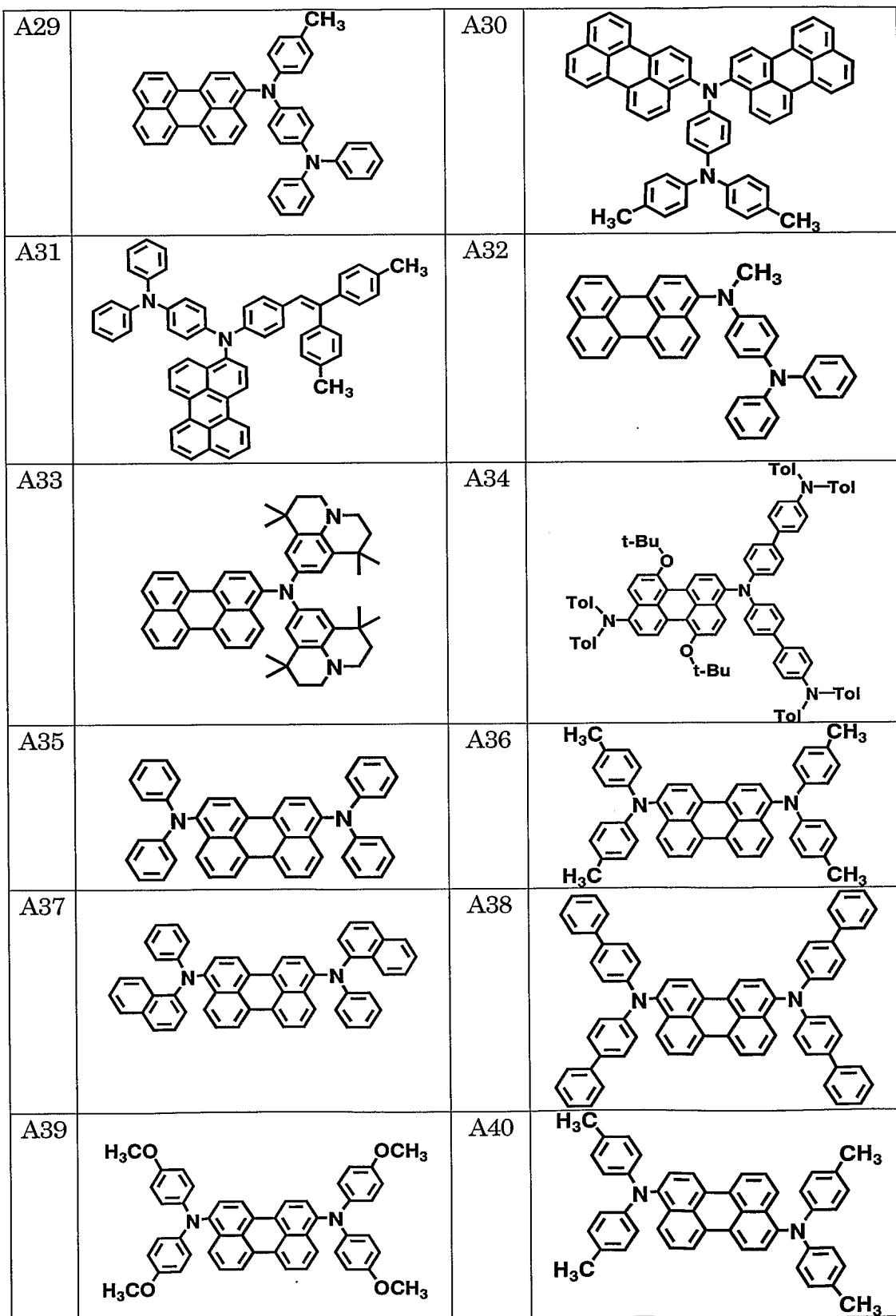
表1に、化合物（A）の代表例を示すが、化合物（A）はこれらに限定されるものではない（表1中、t-Buは第3ブチル基、Phはフェニル基、ToIはp-トリル基を表す）。

[表1]

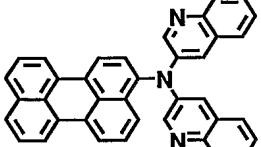
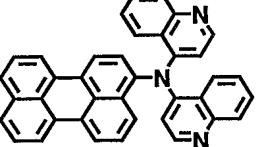
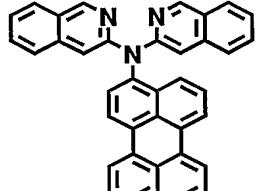
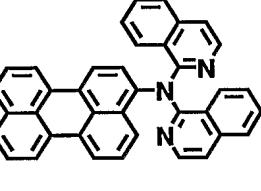
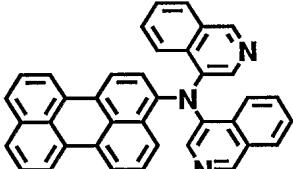
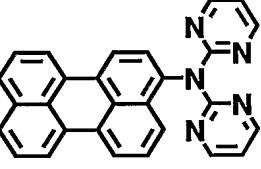
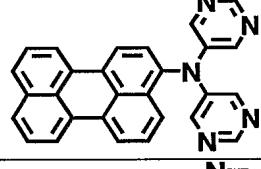
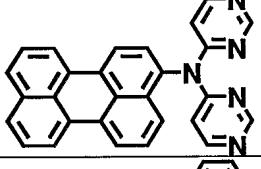
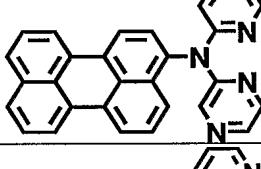
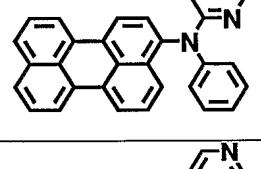
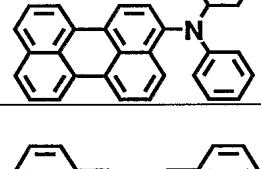
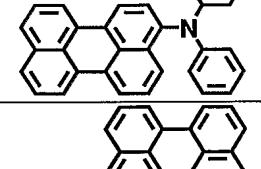
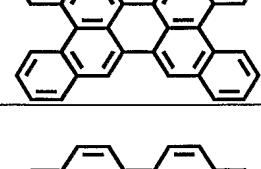
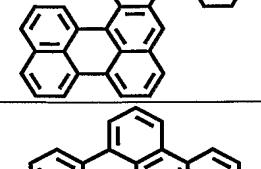
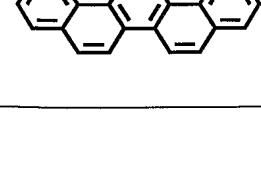
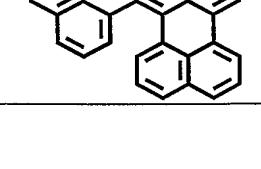
	化学構造		化学構造
A1		A2	
A3		A4	
A5		A6	
A7		A8	

A9		A10	
A11		A12	
A13		A14	
A15		A16	
A17		A18	

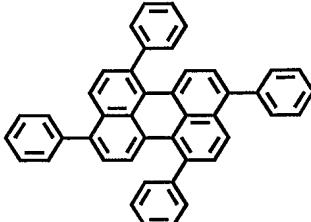
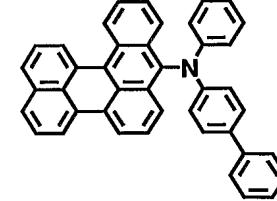
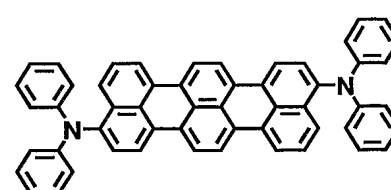
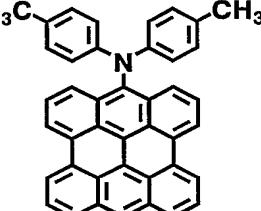
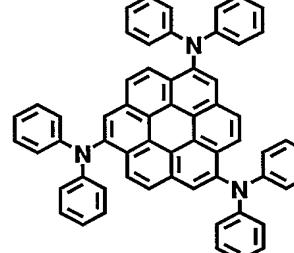
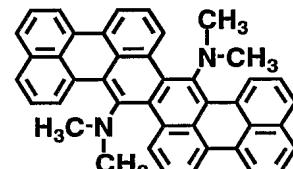
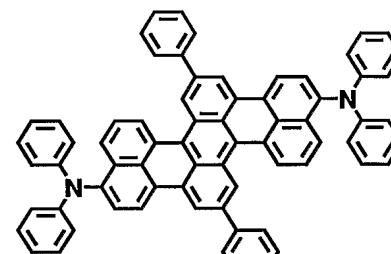
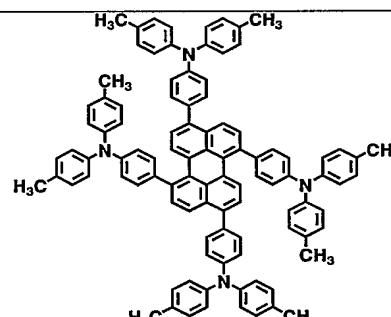
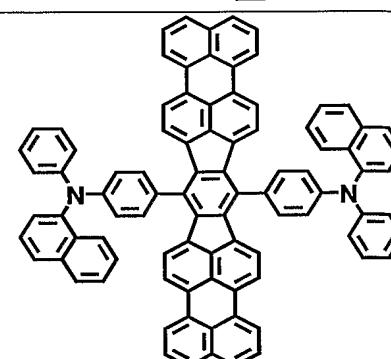
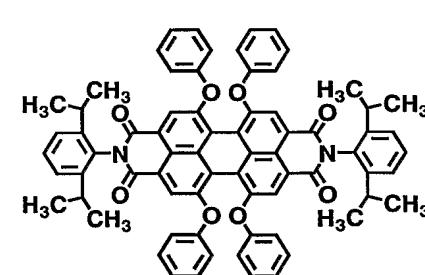


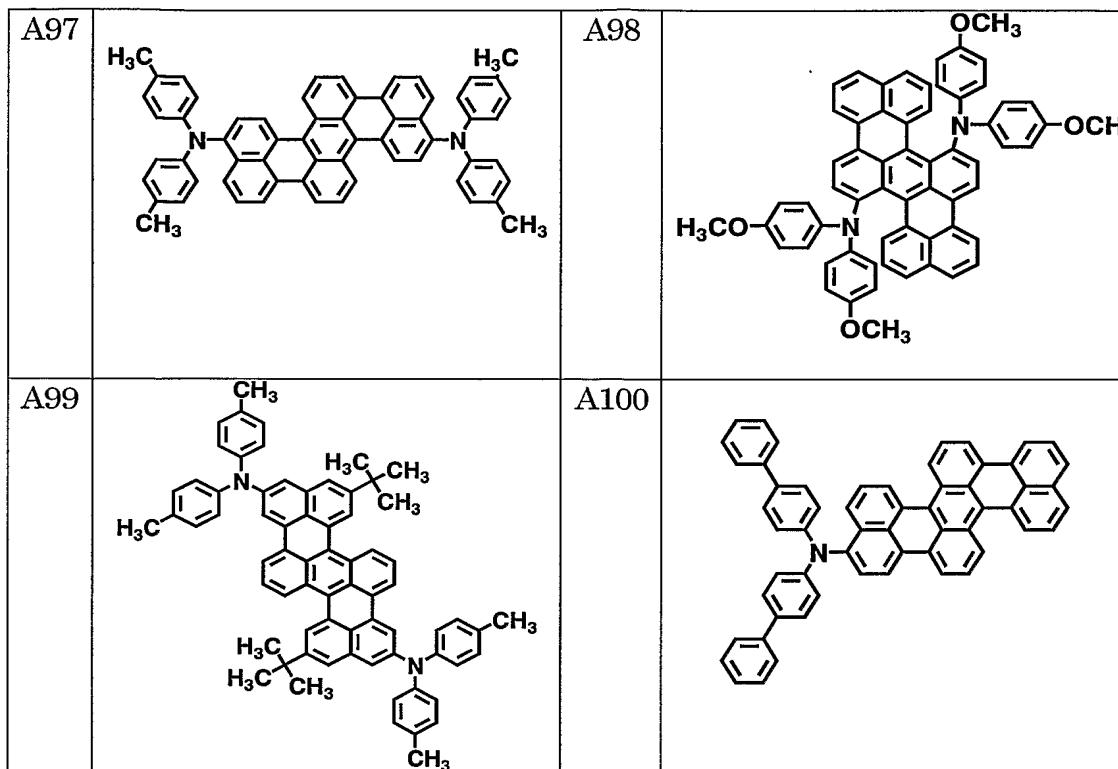


A41		A42	
A43		A44	
A45		A46	
A47		A48	
A49		A50	
A51		A52	

A53		A54	
A55		A56	
A57		A58	
A59		A60	
A61		A62	
A63		A64	
A65		A66	
A67		A68	

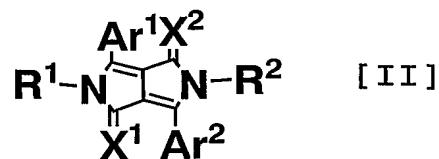
A69		A70	
A71		A72	
A73		A74	
A75		A76	
A77		A78	
A79		A80	
A81		A82	
A83		A84	
A85		A86	

A87		A88	
A89		A90	
A91		A92	
A93		A94	
A95		A96	



以上に述べた化合物（A）は、単独で用いられるほか、2種以上を組み合わせて用いることもできる。

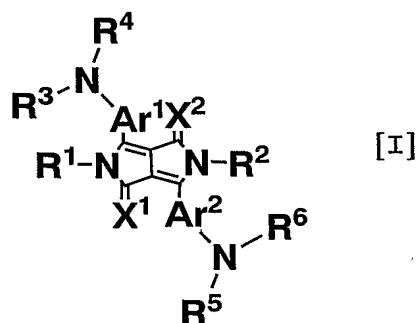
5 化合物（B）は、ジケトピロロピロール骨格を有する化合物である。ジケトピロロピロールとは、下記一般式〔II〕で表される一連の化合物である。このうちのいくつかは、赤色の顔料として用いられており、高い色純度と強い蛍光特性を有している。



10 一般式〔II〕中、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>はそれぞれ独立に水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基から選ばれた基であり、A<sup>r1</sup>およびA<sup>r2</sup>はそれぞれ独立に置換もしくは未置換のアリール基から選ばれた

基である。ここで、アリール基は、環中に複素原子を有する芳香族複素環基であってもよい。これらの基にさらに置換する基としては、ペリレン環への置換基として前述した基が挙げられる。X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>はO、S、Se、NE<sup>1</sup>、CE<sup>2</sup>E<sup>3</sup>を表す。E<sup>1</sup>～E<sup>3</sup>としては、ペリレン環への置換基として前述した基が挙げられるが、ジケトピロロピロール類としての特性を維持するには、置換基が電子吸引性である必要があるため、好ましくはE<sup>1</sup>は必ず電子吸引性基であり、E<sup>2</sup>かE<sup>3</sup>のどちらか少なくとも一方は電子吸引性基である。これらの電子吸引性基としては、CO OR、COR、CN (Rはアルキル基、アリール基などの一般的な置換基) などが挙げられる。

このジケトピロロピロール骨格は、有機EL材料としての性能を著しく妨げるものでない限り、たとえば前述のペリレン環への置換基として挙げた種々の置換基を有することができるが、なかでも蛍光特性を増強し、蛍光色を赤化できる置換基としてアミノ基を有することが好ましい。置換する部位としては、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>のアルキル基および／またはアリール基、Ar<sup>1</sup>および／またはAr<sup>2</sup>などがあるが、Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>に置換していることが合成のしやすさと生成物の安定性、特性の観点から好ましい。さらに好ましくは、下記一般式 [I] に示すように、Ar<sup>1</sup>とAr<sup>2</sup>のそれぞれに一個ずつアミノ基が置換した化合物が用いられる。



(式中、R<sup>1</sup>～R<sup>6</sup>は、それぞれ独立に水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基またはアリール基（環中に複素原子を有してもよい）を表す。Ar<sup>1</sup>およびAr<sup>2</sup>は、それぞれ独立に置換もしくは未置換のアリール基（環中に複素原子を有してもよい）を表す。X<sup>1</sup>およびX<sup>2</sup>は、それぞれ独立にO、S、Se、NE<sup>1</sup>ま

たは  $C E^2 E^3$  を表し、 $E^1$  は電子吸引性基を表し、 $E^2$  および  $E^3$  は水素原子または置換基を表すが少なくともどちらか一方は電子吸引性基を表す。)

アミノ基としては、前述の二置換アミノ基が好ましく、なかでもジアリールアミノ基が特に好ましい。

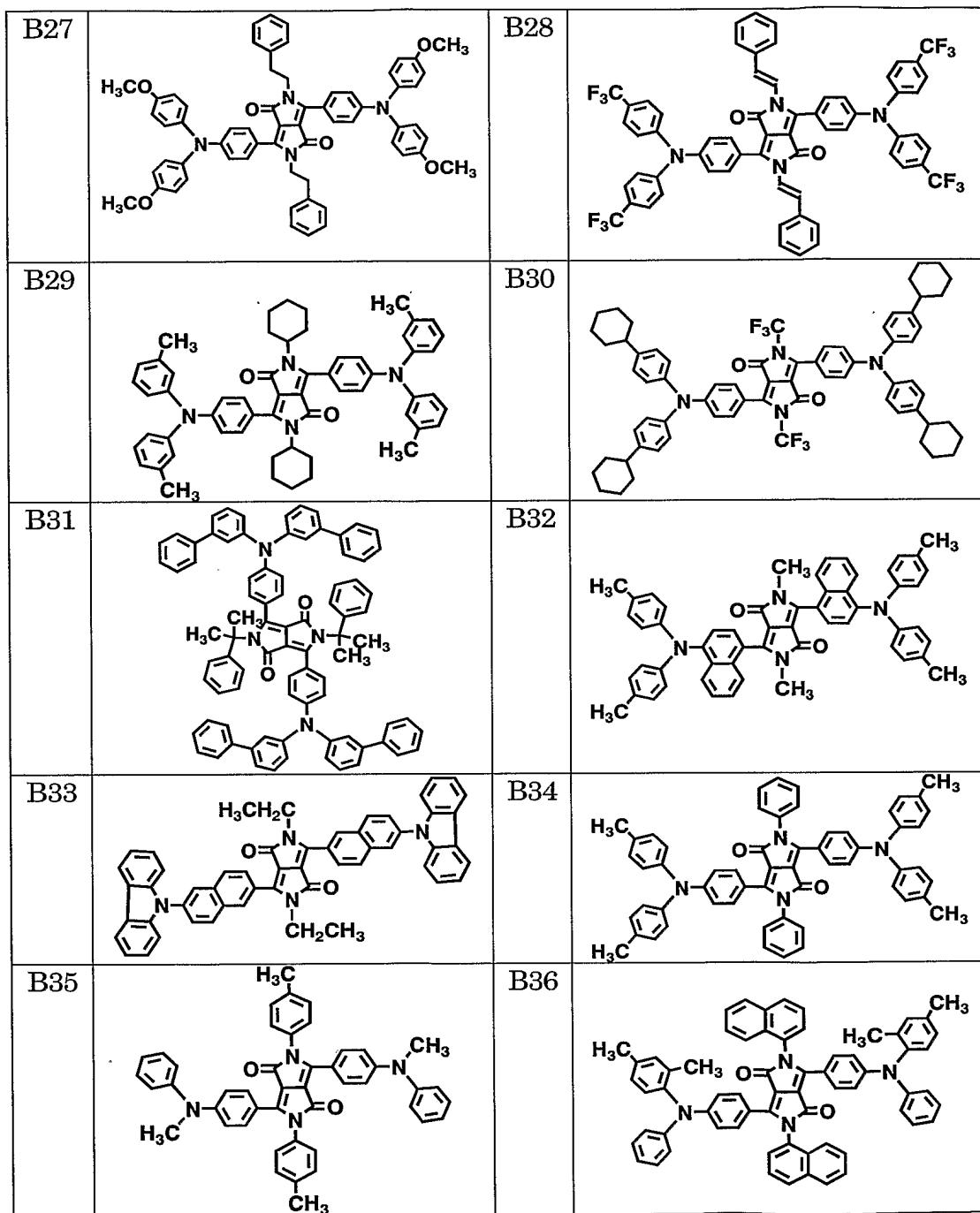
表2に、化合物(B)の代表例を示すが、化合物(B)はこれらに限定されるものではない(表2中、Meはメチル基、Etはエチル基、Prはプロピル基、iPrはイソプロピル基、n-Hexはノルマルヘキシル基、t-Buは第3ブチル基を表す)。

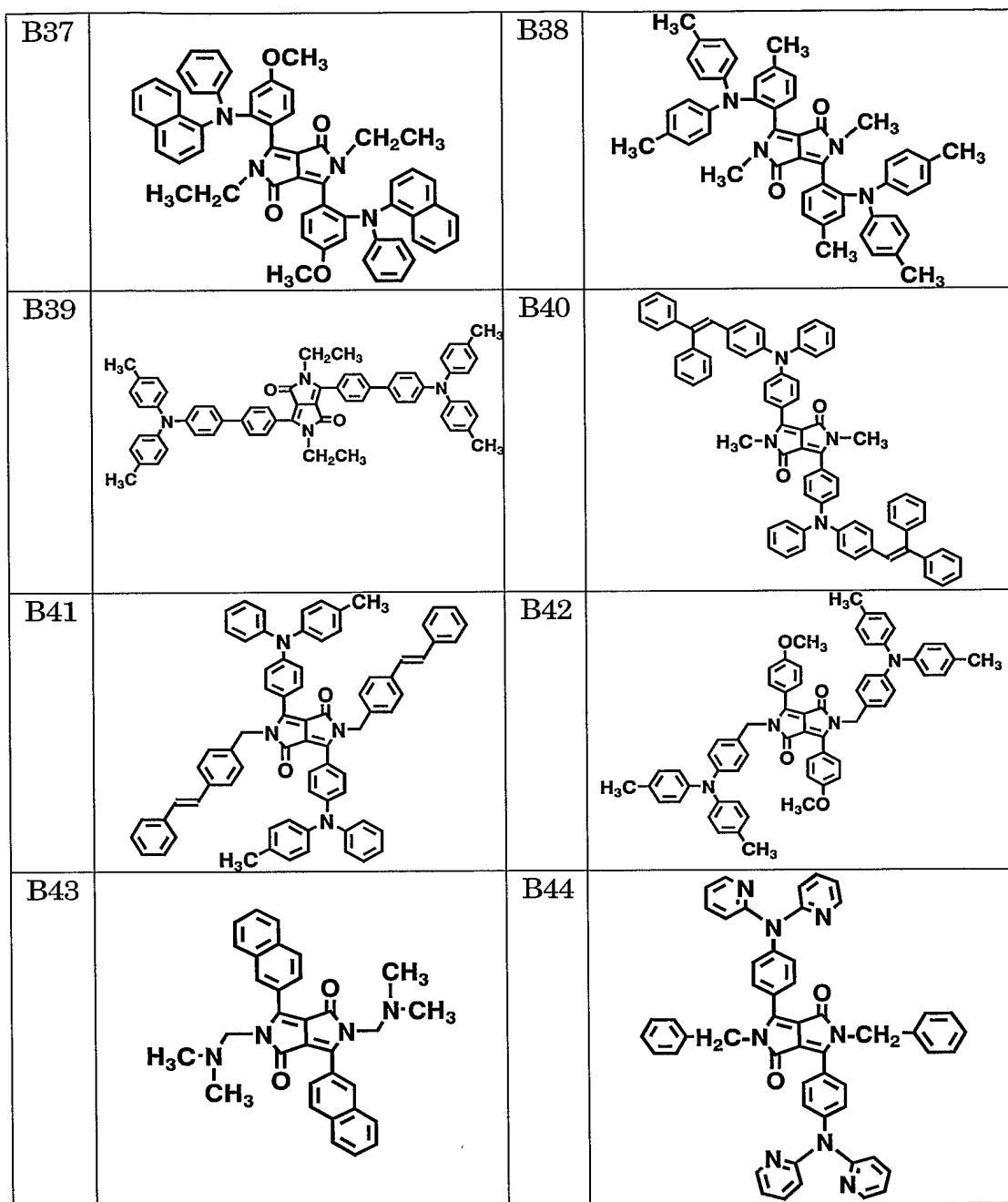
[表2]

B1		B2	
B3		B4	
B5		B6	
B7		B8	

B9		B10	
B11		B12	
B13		B14	
B15		B16	

B17		B18	
B19		B20	
B21		B22	
B23		B24	
B25		B26	

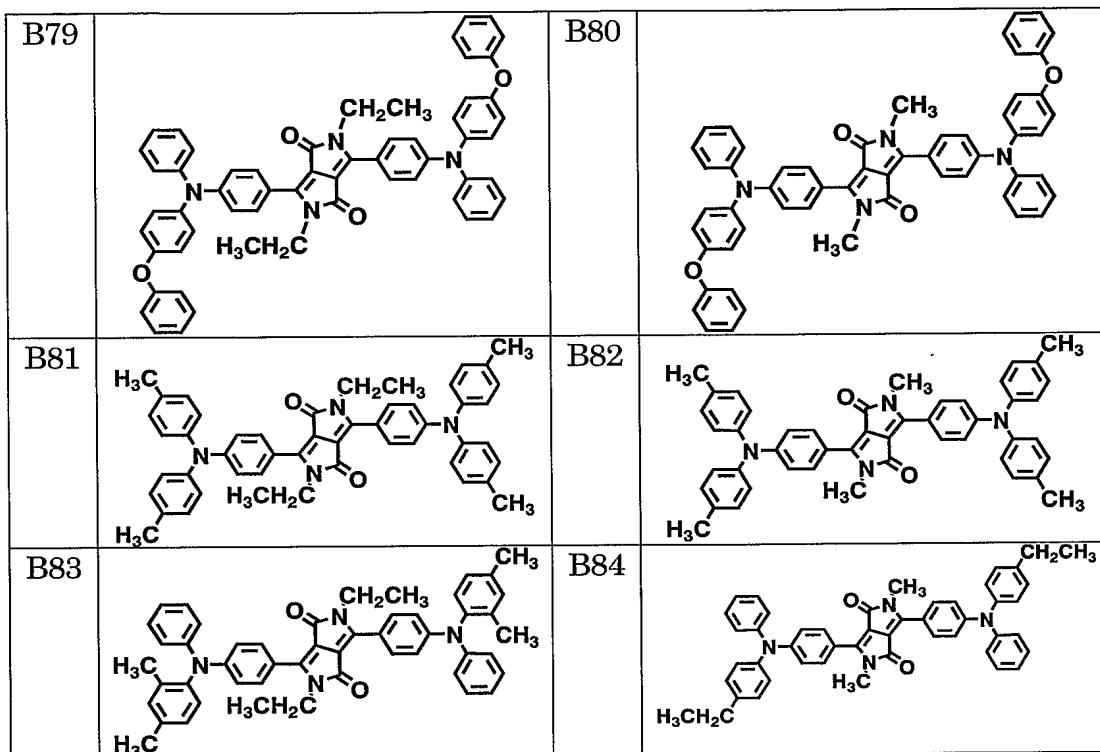




B45		B46	
B47		B48	
B49		B50	
B51		B52	
B53		B54	

55		B56	
B57		B58	
B59		B60	
B61		B62	
B63		B64	

B65		B66	
B67		B68	
B69		B70	
B71		B72	
B73		B74	
B75		B76	
B77		B78	



以上に述べた化合物（B）は、単独で用いられるほか、2種以上を組み合わせて用いることもできる。

5 本発明者らは、上記の化合物（A）と化合物（B）は、各々を単独で、あるいは各々を他の材料との組み合わせて用いることによっても良好な特性が示されるが、特にこの両者を組み合わせた場合に、電荷の再結合で励起された化合物（A）からのエネルギーが化合物（B）に効率的に移動して化合物（B）の励起割合が高められ、さらに化合物（B）が化合物（A）中に均一に分散しているので励起した化合物（B）の失活が少なく効率的に発光するため、高輝度、高効率、さらには長寿命の点で、発光層用材料として非常に高い効果が得られることを見いたしました。材料の種類によっては、化合物（A）と（B）が逆の役割を果たし、その場合でも同様に、高輝度、高効率、長寿命という非常に高い効果が得られる。加えて、これらの化合物（A）と（B）の組み合わせは、有機EL素子の説明にお

いて後述するような黄色～赤色の発光を出すためのホストとドーパントとしての条件を容易に満たしやすいため、発光層として用いた場合に高輝度、高効率な黄色～赤色の発光を示す。

化合物（A）と（B）を組み合わせることは、とりわけ、高色純度、高輝度かつ高効率である赤色発光材料の実現に有用である。化合物（A）は、ペリレン骨格を有するために、縮合芳香環からの強い発光が期待できるとともに、ガラス転移点と融点が高く、発光中に生じるジュール熱に対し高い耐性（耐熱性）を有する。したがって、この化合物（A）を用いることにより発光効率と発光輝度を高め、さらに発光の寿命を長くすることができるが、これを単独で発光材料として用いる場合は発光スペクトルがブロードなものが多いため、色純度を高めること、特に高純度の赤色発光を出すことが難しく、改善が望まれる。一方、化合物（B）は、特に色純度の良い赤色発光を示すが、これを単独で発光材料として用いると、発光強度が弱く、発光効率の点で改善が望まれる。したがって、上記のそれぞれの材料の短所を補い、長所を生かすために、化合物（A）と（B）を組み合わせて使うことが非常に好ましい。

組成物Xは、その用途（発光層とする、電子注入層とする、正孔注入層とする等）に応じて、化合物（A）と（B）以外の公知の他の材料、たとえば、有機EL素子の説明において後述する電子輸送性化合物（電子注入材料）、正孔輸送性化合物（正孔注入材料）、発光材料、ドーピング材料等を含むことができる。蒸着以外の方法で成膜する時には、組成物Xには、フィルム形成能を高めるために後述する各種のポリマーを配合することができ、または、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等の各種の添加剤を配合することもできる。

組成物Xにおいて化合物（A）と（B）の配合割合は、前記の（A）と（B）の特徴から、（A）をホスト、すなわち主成分とし、（B）をドーパント、すなわち副成分とすることがより好ましい。つまり、組成物X全体に対し、（A）が50～99.999重量%、（B）が0.001～50重量%であることが好ましい。重量比では、化合物（A）と（B）の配合比は、（A）：（B）＝99999：1～

1 : 1 であることが好ましい。

組成物Yは、固体膜 (M-1) の蛍光スペクトルのピーク波長が550 nm以上である化合物 (C) と、前記化合物 (C) に対し5重量%含有させた固体膜 (M-2) の500～800 nmの蛍光スペクトル領域における600 nm以下の波長部分の占める面積が全体の20%以下である化合物 (D) とを含んでいる。ここで、前記固体膜 (M-1) とは化合物 (C) の単独の膜であり、固体膜 (M-2) とは化合物 (C) と化合物 (D) とを化合物 (D) の割合が5重量%となる量で混合して成膜した膜である。これらの固体膜の蛍光スペクトルとは、それぞれの薄膜に励起光を照射したときの蛍光スペクトルをいう。

10 本明細書においては、発光に関し、化合物または材料組成物からの発光として、(1) 溶液からの蛍光、(2) 固体膜の蛍光、(3) 素子からのEL発光、の3種類があるが、これらは分子の状態と励起様式が異なるだけで現象としては同じものである。したがって、状態や様式の区別が必要ない場合は、特に断りのない限り、単に発光と記す。ただし、素子そのものや素子を構成する膜に関する発光は、特に断りのない限り、全てEL発光のことである。

組成物Yにおいて、化合物 (C) をホスト、化合物 (D) をドーパントとそれぞれ見なすことができる。ドーパント分子の励起機構をホスト分子からのエネルギー移動と捉えた場合、赤色発光のドーパントに対するホストとしては、エネルギー移動の際のロスを考えると、一般的に用いられるアルミキノリンをホストとするのではなく、より長波長の発光を有する材料をホストとする必要がある。具体的には、ホストの発光スペクトルと、ドーパントの吸収スペクトルとの重なりが大きいことが理想的である。ドーパントのストークスシフト（吸収ピーク波長と発光ピーク波長の差）を考慮すると、赤色発光のドーパントに対しては、黄色から橙色程度の発光スペクトルを有するホストが好ましい。具体的な波長では、短波長側のピーク波長が550 nm以上であれば、橙色～赤色の発光が得られる有機EL素子用の発光層のホスト化合物として好適である。長波長側については、

ドーパントの吸収スペクトルよりもホストの発光スペクトルの長波長側の面積が大きい場合は、面積的に超過した分のエネルギー移動が期待できないので、ドーパントの吸収ピーク波長よりホストの発光ピーク波長が短いことが好ましいが、他方、ホスト自身の性質として、単独膜で赤色の強い発光を示す材料は殆どないため、ある程度強い発光を示す、ピーク波長が 650 nm 以下の材料からホストを選択することが好ましい。ホストとドーパントの組み合わせが合わない場合は、ともに発光強度の強いもの同士であっても、ホストからドーパントへのエネルギー移動がうまくいかないため良好な結果が得られず、場合によってはホストからの発光が残るために目的とする色調が得られないことがある。

ドーパントの発光スペクトルについては、色を決定する要因として、一般的には発光ピーク波長が重要であるといわれているが、本発明者らは、実はスペクトルの広がりもかなり重要な要素であることに着目した。ピーク波長が同じであっても、スペクトルが広がっている場合は、異なった色調となる。特に、赤色発光の場合は、スペクトルが短波長側にすそを引くと、かなり黄化した色になってしまい、長波長側にスペクトルが広がる場合は、長波長側が近赤外領域に入るため、エネルギー的には出力があっても可視域の出力が減るので、発光輝度および発光効率は低下することになる。そこで、本発明者らは、一般的に行われる、スペクトルの広がりを半値幅で示してピーク波長との組み合わせでドーパント化合物としての適正を判断するより、全可視域のスペクトル成分に対する、青から黄色の領域である短波長成分の面積比率を指標とするのが単純であり、かつ、より確実であることを見いだした。

具体的には、発光スペクトルにおける 600 nm 以下の部分の占める面積が、500～800 nm の波長領域の面積に対して 20% 以下、好ましくは 5% 以下である化合物をドーパントとした場合には、発光スペクトルのピーク波長が 550 nm 以上であるホスト化合物との組合せにおいて、高輝度、高効率かつ長寿命な橙色～赤色の発光が得られることが判明した。

素子の EL 発光スペクトルを観測すると、上記面積が 20% 以下であれば、概

ねCIE1931色度図（色度座標）のxの値が0.6以上であり、さらに5%以下になった場合にはxの値が0.63以上であるという関係があることが判明した。つまり、化合物（C）と化合物（D）の組み合わせに関しては、有機EL素子中で、EL発光スペクトルにおいて550 nm以上のピーク波長を持つ化合物（C）（ホスト化合物）からのエネルギー移動によってドーパントとなる化合物（D）が励起されて、EL発光スペクトルにおいて500～800 nmの範囲の全ピーク面積に対し600 nm以下の波長部分の占める面積が20%以下、好ましくは5%以下の発光が得られればよいのである。ここで、CIE色度座標はx、yの数値の組み合わせで表されるが、黄から赤色の領域の色で、青から緑色の成分が混ざっていない純色の場合は、x+yがほぼ1になるので、本明細書においてはxの値のみを示した。

このようにして、励起のさせ方が異なるだけで現象としては同じである蛍光スペクトルのピーク波長が550 nm以上であること、および、その600 nm以下の面積割合が20%以下であることが、高輝度および長寿命の橙色～赤色の発光が得られる有機EL素子材料の発光層を構成するホストおよびドーパント材料として必要な特性であることが見いだされた。ただし、蛍光スペクトルとEL発光スペクトルは必ずしも一致せず、化合物によってはその測定環境、条件によりむしろ大幅に異なるものもある。溶液の蛍光スペクトルは溶媒の種類などの環境条件で大きく異なることがあり、各化合物の溶媒への溶解度の違いなども考慮すると、全ての化合物に全く同じ条件を当てはめてスペクトルを評価することは容易ではない。さらに、ドーパントとして用いられる化合物（D）の分類に入る化合物の単独膜では、同種分子が近接することによって励起エネルギーが失活してしまうために発光強度が低下する“濃度消光”が起こりやすく、かつ、ドーパントの単独膜の蛍光スペクトルは素子で用いられるドーピング膜のそれよりかなり長波長化する場合が多い。ドーパントとなる化合物は、通常のEL素子発光膜としてホストとなる化合物に対し、0.01～10重量%程度含まれているが、ドーパントの配合割合により蛍光スペクトルが若干変化し、これに伴って、スペク

トルの面積分布も若干変わる。

以上に鑑み、できるだけ有機EL素子の発光時の環境条件に近い状態で得られる蛍光スペクトルについて検討を進めた結果、本発明者らは、固体膜の蛍光スペクトルにおいて550 nm以上のピーク波長を持つホスト、すなわち化合物（C）との組合せにおいて、このホスト化合物中にドーパントを5重量%の割合で含む固体膜の蛍光スペクトルにおいて500～800 nmの範囲の全ピーク面積に対し600 nm以下の波長部分の占める面積が20%以下であるようなドーパント、すなわち化合物（D）を用いることにより、高輝度、高効率かつ長寿命な橙色～赤色のEL発光が得られることを見いだした。

化合物（C）と（D）を含む組成物Yのこうした特性はまた、化合物（C）と（D）を選択し評価する際に非常に有用である。化合物（D）の選択に際し用いるホスト化合物は、化合物（C）の中から任意に選ぶことになるが、化合物（D）の多くの場合において、化合物（C）を変えて、そのスペクトル形状が大きく異なることはまれである。つまりこのことが、条件を満たす組み合わせにおいて、化合物（C）から化合物（D）にエネルギー移動が起こり、（D）のみが発光しているという証拠となる。そこで、化合物（D）を選び出す第一次のスクリーニングでは、化合物（C）を固定して、化合物（D）間の相対的な特性差や序列を見出し、第二次スクリーニングとして化合物（C）と化合物（D）とのより適合する組み合わせを見出すことで、容易に、有機EL素子の発光層として使用可能な組成物Yを得ることができる。この時点で、膜中の混合比を変えてスペクトル強度を観測することにより、最適と思われる両者の比率を推定しておくことも可能である。

固体膜（M-1）および（M-2）を得るための成膜は、蒸着やスピンドルコートイングなど、後述する素子にする時に用いる成膜法により行えばよいが、単に蛍光スペクトルを観測するだけでなく、成膜適性を把握することにもなるので、素子化時と同じ成膜法を用い、条件もできるだけ揃えておくことが好ましい。

固体膜の蛍光スペクトルでは、膜の性状や装置の仕様によっては、励起光の膜

面その他での乱反射によって装置の検出部に到達してしまう散乱光の影響を除くことが難しい場合も多い。したがって、測定後のデータ処理によって散乱光部分を除いてもよいし、あるいは、500～800 nmの範囲にこだわらず、500 nm以上の散乱光を避けて、それより長波長部分からのスペクトルで判断することも必要な場合もあり得る。

有機EL素子の発光色は、使用するITOおよび有機層の膜厚が可視光域の波長とほぼ同じオーダーであるため、光の干渉効果を受けやすいことが知られている。このため、同じ化合物を用いても、ITOの膜厚が異なるか、または、発光層のみならず正孔注入層や電子注入層などを含む有機層の構成や膜厚を変えていくと、色度が大きく変化する場合があり、固体膜の蛍光スペクトルを素子の発光層と同じ膜厚で測定しても、化合物間での蛍光スペクトルの序列とEL発光スペクトルの序列に逆転が生じることもある。逆に、この効果を積極的に利用することにより、色度を目標とする数値に近づけることも可能となる。

ホストとドーパントの関係は、成膜機能と発光機能という機能的観点から捉えるものであり、単に量的比率を示すものではないが、通常は、ホストとドーパントとの合計に対して、ホストの成膜性を十分に生かし、ドーパントを濃度消光させずに効率的に発光させるという観点から、ホストの割合が50重量%以上、より好ましくは90重量%以上であり、ホストからドーパントへのエネルギー移動を十分に行わせ、発光の色度と強度を十分に保つという観点から、99.999重量%以下、より好ましくは99.99重量%以下である。反対にドーパントの割合は、通常は、50重量%以下、より好ましくは10重量%以下であり、0.001重量%以上、より好ましくは0.01重量%以上である。つまり、化合物(C)と(D)の配合比は、重量比で、99999:1～1:1であることが好ましく、9999:1～9:1であることがより好ましい。組成物Yは、化合物(C)と(D)以外の成分、たとえば、フィルム形成能を高めるために配合する後述する各種のポリマー、(C)と(D)以外のホスト材料、発光材料（またはドーピング

材料)、正孔注入材料、電子注入材料、あるいは、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等の各種の添加剤を含んでいてもよい。その場合、化合物 (C) と (D) は、発光層全体に対し、化合物 (C) と (D) のそれぞれの機能と組み合わせとしての機能を最大限に発揮させ良好な素子特性を得る観点から、(C) が 10~99. 5 99 9 重量%、(D) が 0. 001~50 重量% 含まれていることが好ましい。

化合物 (C) および (D) として用いることができる具体的な化合物としては、アルミニウムや亜鉛などの金属のキノリノール錯体、なかでも置換基を付けることによりキノリノール環を拡大したキノリノール配位子、特に 2 位にスチリル等の比較的大きな置換基を付けたキノリノール配位子を持つキノリノール錯体、ルブレン、DCM や DCJTB などに代表されるジシアノメチレンピラン系の化合物、ナイルレッド、スクワリリウム系の色素、ポリフィリン、フタロシアニン系化合物、ペリレンテトラカルボン酸系の顔料、オリゴチオフェン誘導体などのポリマー材料、ユーロピウムなどの希土類金属錯体、イリジウムや白金などの金属錯体等である三重項状態の関与する発光材料など、黄色~赤色の発光を示す材料の数多くのものが候補として挙げられる。

この中でも特に有効なものとして、前記のペリレン環を有する化合物 (A) とジケトピロロピロール骨格を有する化合物 (B) が挙げられる。この 2 つの化合物は、置換基の種類や数等に応じてそれぞれ化合物 (C) と (D) のいずれとしても用いることができるが、より好ましくは、化合物 (C)、即ちホストとしてペリレン環を有する化合物 (A) を、化合物 (D)、即ちドーパントとしてジケトピロロピロール骨格を有する化合物 (B) を用いることにより、高い特性を有する発光を得やすくなる。その理由として、化合物 (A) が比較的単純な構造の置換基の付与により特に固体状態で黄色から橙色の強い発光を有する化合物を得やすい反面、赤色発光の化合物を得るためにやや複雑な構造の置換基を付加する必要があること、および、発光スペクトルが広い波長に広がっているものが多くて短波長側に裾を引くため、本発明の化合物 (D) の条件を満たすことがやや難し

くなっていることが挙げられる。一方、化合物（B）は固体状態ではそれほど強い蛍光を発せず、むしろかなりの薄膜でも赤から紫色に着色してしまうが、溶液にすると非常に強い赤色蛍光を示し、しかも発光スペクトルが比較的狭いため、化合物（D）の条件を満たすのに最適な材料となっている。

5

次に、上記の組成物Xおよび組成物Yを用いた、本発明に係る有機EL素子について、その一例を示す図面を参照しながら説明する。

Fig. 1A に示すように、有機EL素子1は、陽極11と陰極12とからなる一対の電極10と、前記電極10間に形成された一層以上の有機層20とを含んでいる。同図には1層からなる有機層20を示したが、この有機層20は多層であってもよく、以下に述べる正孔注入層および／または電子注入層を含んでいてもよい。有機層20は、少なくとも一層の発光層を含むものである。つまり、有機層20が一層のみの一層型有機EL素子のときは、有機層イコール発光層20であり、（陽極／有機層（発光層）／陰極）という構成となる。

好ましい実施形態においては、Fig. 1B に示すように、有機EL素子1は、陽極11と陰極12とからなる一対の電極10と、前記電極10間に形成された少なくとも一層の発光層21と、陽極11と発光層21との間に形成された少なくとも一層の正孔注入層22と、陰極12と発光層21との間に形成された少なくとも一層の電子注入層23とを含んでいる。このように、有機層が多層である多層型有機EL素子の場合は、図示した（陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極）という構成のほか、（陽極／正孔注入層／発光層／陰極）、（陽極／発光層／電子注入層／陰極）等の多層構成であってもよい。

正孔注入層、発光層、電子注入層は、それぞれが二層以上の層により形成されていてもよい。正孔注入層が二層以上の場合、陽極に接している層を正孔注入層、その正孔注入層と発光層との間の層を正孔輸送層と呼び、電子注入層が二層以上の場合、陰極に接している層を電子注入層、その電子注入層と発光層との間の層を電子輸送層と呼ぶことができる。

上記（陽極／正孔注入層／発光層／陰極）の順で積層された有機薄膜二層構造の有機EL素子では、発光層と正孔注入層が分かれているので、この構造により、正孔注入層から発光層への正孔注入効率が向上して、発光輝度や発光効率を増加させることができる。この場合、発光層に使用される発光材料自身が電子輸送性であること、または発光層中に電子輸送材料を添加することが望ましい。一方、

5 (陽極／発光層／電子注入層／陰極) の順で積層された有機薄膜二層構造の有機EL素子では、発光層と電子注入層が分かれているので、この構造により、電子注入層から発光層への電子注入効率が向上して、発光輝度や発光効率を増加させることができる。この場合、発光層に使用される発光材料自身が正孔輸送性であること、または発光層中に正孔輸送材料を添加することが望ましい。有機薄膜三層構造の場合は、発光層、正孔注入層、電子注入層を有しているので、発光層での正孔と電子の再結合の効率が向上する。このように、有機EL素子を多層構造にすることにより、クエンチングによる輝度や寿命の低下を防ぐことができる。このような多層構造の素子においても、必要があれば、同一層中に発光材料、ドーピング材料、キャリア輸送を行う正孔輸送材料、電子輸送材料等を混合して使用することができる。

10 本発明に係る有機EL素子は、一実施形態において、上記一層または多層の有機層として、上述の化合物（A）と（B）を含む組成物Xからなる層を少なくとも一層含んでいる。この組成物Xは、上記のいずれの層にも使用することができるが、特に、発光層として好ましく使用することができる。別の実施形態において、発光層として、上述の化合物（C）と（D）を含む組成物Yからなる層を少なくとも一層含んでいる。さらに別の実施形態では、組成物（X）からなる層と組成物（Y）からなる発光層とを共に備えた有機EL素子とすることも好ましい。

15 発光層は、必要に応じて、任意の材料、たとえば、発光材料、ドーピング材料、正孔輸送材料（正孔注入材料）、電子輸送材料（電子注入材料）等を含んでいてもよい。特に、一層型有機EL素子を作製する場合、発光層には、陽極から注入した正孔および／または陰極から注入した電子を発光材料まで効率よく輸送させる

ための正孔注入材料および／または電子注入材料を含有させることが好ましい。

一の有機EL素子内において、1組の化合物（A 1）と（B 1）または化合物（C 1）と（D 1）を含む発光層と、別の組み合わせの化合物（A 2）と（B 2）または化合物（C 2）と（D 2）を含む発光層、というように複数の発光層が形成されていてもよいし、一の発光層内に複数の組み合わせが、たとえば化合物（A 1）と（B 1）と（A 2）と（B 2）のような2組の組み合わせが含まれていてもよい。さらに、化合物（A）、（B）、（C）、（D）のそれぞれは、2種以上が同一の発光層内に含まれるようであってもよい。

正孔注入材料とは、発光層または発光材料に対して優れた正孔注入効果を示し、発光層で生成した励起子の電子注入層または電子注入材料への移動を防止し、かつ、薄膜形成性に優れた化合物を意味する。そのような正孔注入材料としては、フタロシアニン系化合物、ナフタロシアニン系化合物、ポルフィリン系化合物、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリールアルカン、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等とそれらの誘導体、およびポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性ポリマー等が例示できるが、これらに限定されるものではない。

上記正孔注入材料の中でも、特に効果的な正孔注入材料としては、芳香族三級アミン誘導体およびフタロシアニン誘導体が挙げられる。芳香族三級アミン誘導体としては、トリフェニルアミン、トリトリルアミン、トリルジフェニルアミン、N, N' -ジフェニル-N, N' - (3-メチルフェニル) -1, 1' -ビフェニル-4, 4' -ジアミン、N, N, N', N' - (4-メチルフェニル) -1, 1' -フェニル-4, 4' -ジアミン、N, N, N', N' - (4-メチルフェニル) -1, 1' -ビフェニル-4, 4' -ジアミン、N, N' -ジフェニル-N,

N' -ジナフチル-1, 1' -ビフェニル-4, 4' -ジアミン、N, N' - (メチルフェニル) -N, N' - (4-n-ブチルフェニル) -フェナントレン-9, 10-ジアミン、N, N-ビス (4-ジ-4-トリルアミノフェニル) -4-フェニル-シクロヘキサン、または、これらの芳香族三級アミン骨格を有するオリゴマーまたはポリマーが挙げられる。フタロシアニン (Pc) 誘導体としては、H<sub>2</sub>Pc、CuPc、CoPc、NiPc、ZnPc、PdPc、FePc、MnPc、ClAlPc、ClGaPc、ClInPc、ClSnPc、Cl<sub>2</sub>SiPc、(HO)AlPc、(HO)GaPc、VOPc、TiOPc、MoOPc、GaPc-O-GaPc 等のフタロシアニン誘導体およびナフタロシアニン誘導体が挙げられる。以上に述べた正孔注入材料は、さらに電子受容材料を添加して増感させることもできる。

以上の正孔注入材料は、単独でまたは2種以上を組み合わせて用いられる。これらの正孔注入材料を用いて、Fig. 1B に示す正孔注入層22を好ましく形成することができる。

一方、電子注入材料とは、発光層または発光材料に対して優れた電子注入効果を示し、発光層で生成した励起子の正孔注入層または正孔注入材料への移動を防止し、かつ、薄膜形成性に優れた化合物を意味する。そのような電子注入材料としては、キノリン金属錯体、オキサジアゾール、ベンゾチアゾール金属錯体、ベンゾオキサゾール金属錯体、ベンゾイミダゾール金属錯体、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオピランジオキシド、オキサジアゾール、チアジアゾール、テトラゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン等とそれらの誘導体が例示できる。セシウム等の金属をバソフェナントロリンにドープした無機／有機複合材料（たとえば、高分子学会予稿集、第50巻、4号、660頁、2001年発行）も電子注入材料の例として挙げられるが、これらに限定されるものではない。

上記電子注入材料の中でも、特に効果的な電子注入材料としては、金属錯体化合物または含窒素五員環誘導体が挙げられる。金属錯体化合物の中でも、特開平

10-88, 121号公報に記載されたガリウムの2-メチルキノリノール錯体を好ましく使用することができる。これらの化合物の具体例としては、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(1-ナフトラート)ガリウム錯体、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(2-ナフトラート)ガリウム錯体、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(フェノラート)ガリウム錯体、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(4-シアノ-1-ナフトラート)ガリウム錯体、ビス(2、4-ジメチル-8-ヒドロキシキノリナート)(1-ナフトラート)ガリウム錯体、ビス(2、5-ジメチル-8-ヒドロキシキノリナート)(2-ナフトラート)ガリウム錯体、ビス(2-メチル-5-フェニル-8-ヒドロキシキノリナート)(フェノラート)ガリウム錯体、ビス(2-メチル-5-シアノ-8-ヒドロキシキノリナート)(4-シアノ-1-ナフトラート)ガリウム錯体、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)クロロガリウム錯体、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(o-クレゾラート)ガリウム錯体等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの化合物は、上記公報記載の方法により合成することが可能である。

その他の好ましい金属錯体化合物としては、8-ヒドロキシキノリナートリチウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)亜鉛、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)銅、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)マンガン、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)ガリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)ベリリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)亜鉛等が挙げられる。

好ましい含窒素五員誘導体としては、オキサゾール、チアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾールまたはトリアゾール誘導体が挙げられ、具体的には、2,5-ビス(1-フェニル)-1,3,4-オキサゾール、ジメチルPOPPOP、2,5-ビス(1-フェニル)-1,3,4-チアゾール、2,5-ビス(1-フェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、2-(4'-tert-ブチルフ

エニル) - 5 - (4" - ビフェニル) 1, 3, 4 - オキサジアゾール、2, 5 - ビス (1 - ナフチル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール、1, 4 - ビス [2 - (5 - フェニルオキサジアゾリル)] ベンゼン、1, 4 - ビス [2 - (5 - フェニルオキサジアゾリル) - 4 - tert - ブチルベンゼン]、2 - (4' - tert - ブチルフェニル) - 5 - (4" - ビフェニル) - 1, 3, 4 - チアジアゾール、2, 5 - ビス (1 - ナフチル) - 1, 3, 4 - チアジアゾール、1, 4 - ビス [2 - (5 - フェニルチアジアゾリル)] ベンゼン、2 - (4' - tert - ブチルフェニル) - 5 - (4" - ビフェニル) - 1, 3, 4 - トリアゾール、2, 5 - ビス (1 - ナフチル) - 1, 3, 4 - トリアゾール、1, 4 - ビス [2 - (5 - フェニルトリアゾリル)] ベンゼン等が挙げられる。以上に述べた電子注入材料は、さらに電子供与性材料を添加して増感させることもできる。

以上の電子注入材料は、単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。これらを用いて、Fig. 1B に示す電子注入層23を好ましく形成することができる。

発光層21には、上記各化合物(A)～(D)以外に、任意のホスト材料が含まれていてもよい。この場合、化合物(A)および(B)はそれぞれ独立に、ドーパントとして機能していてもよいし、ホスト材料として機能していてもよい。このようなホスト材料としては、キノリン金属錯体、ベンゾキノリン金属錯体、ベンゾオキサゾール金属錯体、ベンゾチアゾール金属錯体、ベンゾイミダゾール金属錯体、ベンゾトリアゾール金属錯体、イミダゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体等の電子輸送性材料；スチルベン誘導体、ブタジエン誘導体、ベンジジン型トリフェニルアミン誘導体、スチリルアミン型トリフェニルアミン誘導体、ジアミノアントラセン型トリフェニルアミン誘導体、ジアミノフェナントレン型トリフェニルアミン誘導体等の正孔輸送性材料；および、ポリビニルカルバゾール、ポリシラン等の導電性高分子の高分子材料等が挙げられる。これらのホスト材料は、単独で、または2種以上を組み合わせて使用される。

発光層 2 1 には、上記各化合物 (A) ~ (D) 以外に、任意のドーパントまたは発光材料が含まれていてもよい。この場合、化合物 (A) および (B) はそれぞれ独立に、ドーパントとして機能していてもよいし、ホスト材料として機能していてもよい。このような発光材料またはドーパントとしては、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ペリノン、フタロペリノン、ナフタロペリノン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、シクロペンタジエン、キノリン金属錯体、アミノキノリン金属錯体、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチレン、メロシアニン、イミダゾールキレート化オキシノイド化合物、キナクリドン、ルブレン等およびそれらの誘導体が挙げられる。

Fig. 1 に示す有機EL素子の陽極 1 1 に使用することができる導電性材料としては、4 eVより大きな仕事関数を持つものが適しており、そのようなものとしては、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、タングステン、銀、金、白金、パラジウム等およびそれらの合金、ITO基板、NEA基板と称される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、さらにはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性ポリマーが挙げられる。

陰極 1 2 に使用することができる導電性材料としては、4 eVより小さな仕事関数を持つものが適しており、そのようなものとしては、マグネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、フッ化リチウム、ルテニウム、マンガン等およびそれらの合金が挙げられる。ここで、合金としては、マグネシウム/銀、マグネシウム/インジウム、リチウム/アルミニウム等が代表例として挙げられるが、これらに限定されるものではない。合金の比率は、調製時の加熱温度、雰囲気、真密度により制御可能なため、適切な比率からなる合金を調製することができる。

これらの陽極および陰極は、必要があれば二層以上の層構成により形成されていてもよく、その厚みは特に限定はされないが、導電性、透過性、成膜性などの観点から、0.01 nm～10 μm程度であることが好ましい。導電性が高い材料の場合は厚みの許容範囲が広く、成膜のし易さや透明性の確保、デバイスにする際の精細度など他の要因で決定されることが多い。透明電極として用いる場合には透明性を十分に確保するため、ITOなど素材の透明性の高いものでも500 nm以下、金属を用いる場合には50 nm以下が好ましい。電子注入性を高めるために用いるフッ化リチウム、フッ化マグネシウム、酸化リチウムなどのアルカリ金属、アルカリ土類金属のフッ化物、酸化物は絶縁性が高いので2～3 nmの膜厚でも殆ど導電性がなくなる。このような材料を用いる場合にはまず有機層(電子注入層)直上に1 nm以下の膜厚で成膜し、その上にアルミニウム、銀などの上記のうちの比較的導電性の高い材料を上に成膜するのが一般的である。

本発明に係る有機EL素子を効率よく発光させるためには、素子を構成する材料は素子の発光波長領域において充分透明であることが望ましく、同時に、基板側から光を取り出す場合には基板も透明であることが必須である。透明電極は、上記の導電性材料を使用して蒸着やスパッタリング等の方法で作成することができる。特に、発光面の電極は、光透過率が10%以上であることが望ましい。基板は、機械的、熱的強度を有し、透明であれば特に限定されるものではないが、たとえば、ガラス基板、ポリエチレン、ポリエーテルサルファン、ポリプロピレン等の透明性ポリマーを好ましく用いることができる。

有機EL素子の各有機層の形成方法としては、真空蒸着、スパッタリング、プラズマ、イオンプレーティング等の乾式成膜法、もしくは、スピンドルコーティング、ディップピング、フローコーティング等の湿式成膜法のいずれかの方法を採用することができる。各層の膜厚は、特に限定されるものではないが、膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要となって効率が悪くなり、逆に膜厚が薄すぎると、ピンホール等が発生し、電界を印加しても充分な発光輝

度が得られにくくなるため、適切な膜厚に設定する必要がある。そこで、有機層の膜厚（乾燥後）は、1 nm～1  $\mu$ mの範囲であることが好ましく、10 nm～0.2  $\mu$ mの範囲がより好ましい。正孔注入層22、電子注入層23、発光層21のそれぞれの厚みは、特に限定されないが、それぞれ、1 nm～0.5  $\mu$ m程度であることが好ましい。

5 湿式成膜法で有機層を形成する場合、それを構成する材料をトルエン、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の適切な溶媒に溶解または分散して成膜するようにする。ここで用いられる溶媒は、単一溶媒あるいは混合溶媒のいずれでも構わない。成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切なポリマーや添加剤を使用することができる。このようなポリマーとしては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスルフォン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、セルロース等の絶縁性ポリマー、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性ポリマー、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性ポリマーを挙げることができる。添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等を挙げることができる。湿式で成膜する場合には、各化合物の分子間の親和性がよいため、単独では凝集性が高く膜が不均一になりやすい化合物でも、凝集性の低い誘導体との混合材料にすることにより良好な膜を得ることができる。

10 得られた有機EL素子の温度、湿度、雰囲気等に対する安定性向上のために、さらに素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル、ポリマー等により素子全体を被覆したりすることも好ましい。

15 以上述べてきたように、組成物Xまたは組成物Yを用いて得られる有機EL素子は、黄色～赤色に発光し、発光効率、最大発光輝度等の特性を向上させることができ、長寿命である。この有機EL素子は、低い駆動電圧で実用的に使用可能な発光輝度が得られるため、従来まで大きな問題であった劣化も低減させることができ。したがって、この有機EL素子を壁掛けテレビ等のフラットパネ

ルディスプレイや平面発光体として好適に使用することができ、さらには、複写機やプリンター等の光源、液晶ディスプレイや計器類等の光源、表示板、標識灯等への応用が可能である。

5 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。実施例においては、特に断りのない限り、混合比は全て重量比を示す。蒸着（真空蒸着）は  $10^{-6}$  Torr の真空中で、基板加熱、冷却等の温度制御なしの条件下で行った。素子の発光特性評価においては、電極面積 2 mm × 2 mm の有機EL素子の特性を測定した。測定は 1 V ずつ上昇しながら各電圧で電流、輝度、色度を記録した。最大発光輝度および効率は各電圧ごとの測定値の最大値であり、その時の電圧は素子により異なる。CIE 色度（x の値）は、特に断りのない限り、輝度 100 ~ 500 (cd/m<sup>2</sup>) の間の任意の 1 点での測定値である。以下の記載において、「短波長域面積」は、発光スペクトルの 500 ~ 800 nm の領域に占める 600 nm 以下の部分の面積を示す。

10

15

#### [実施例 1]

表 1 の化合物 (A7)、表 2 の化合物 (B17)、2, 5-ビス (1-ナフチル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、ポリカーボネート樹脂（帝人化成：パンライト K-1300）を 1:0.1:2:10 の比でテトラヒドロフランに溶解させ、これを用いて、洗浄した ITO 電極（陽極）付きガラス板上に、スピンドルコーティング法により膜厚 100 nm の発光層を作製した。その上に、マグネシウムと銀を 10:1 の比で混合した合金を蒸着し、膜厚 150 nm の電極（陰極）を形成して有機EL素子（一層型）を得た。

20

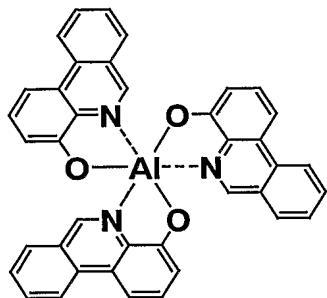
この素子により、直流電圧 5 V での発光輝度 150 (cd/m<sup>2</sup>)、最大発光輝度 860 (cd/m<sup>2</sup>)、発光効率 0.78 (lm/W) の赤色発光が得られた。

25

#### [実施例 2]

N, N'-(3-メチルフェニル)-N, N'-ジフェニル-1, 1'-ビフ

エニル-4, 4' -ジアミン (TPD) とポリビニルカルバゾール (PVK) を1 : 1の比で1, 2-ジクロロエタンに溶解させたものを用い、スピノコーティング法により、洗浄したITO電極付きガラス板上に、膜厚50 nmの正孔注入層を作製した。得られた正孔注入層上に、下記化合物 (C 1) :



5

と表2の化合物 (B 4 2) を95 : 5の比で共蒸着し、膜厚60 nmの電子注入型発光層を作成した。さらにその上に、マグネシウムと銀を10 : 1の比で混合した合金を蒸着して膜厚100 nmの電極を形成し、有機EL素子 (二層型) を得た。

10 この素子により、直流電圧5 Vでの発光輝度1300 (cd/m<sup>2</sup>)、最大発光輝度18000 (cd/m<sup>2</sup>)、発光効率1.7 (1 m/W)、CIE色度図におけるx = 0.62の赤色発光が得られた。

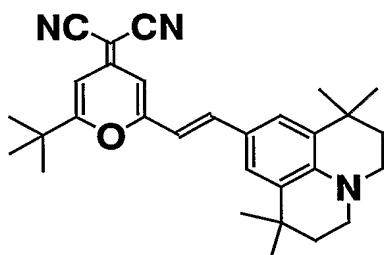
15 化合物 (C 1) の固体膜 (膜厚60 nm) 蛍光スペクトルのピーク波長は560 nmであり、化合物 (B 4 2) を5重量%含む化合物 (C 1) の固体膜 (膜厚60 nm) 蛍光スペクトルの短波長域面積は8 %であった。

### [実施例3]

20 TPDとポリビニルカルバゾール (PVK) を1 : 1の比で1, 2-ジクロロエタンに溶解させ、これを用いて、洗浄したITO電極付きガラス板上に、スピノコーティング法により膜厚50 nmの正孔注入層を作製した。得られた正孔注入層の上に、下記化合物 (C 2) :



と下記に構造を示すD C J T B (D 1) :



を97:3の比で共蒸着し、膜厚60nmの電子注入型発光層を作製した。その  
5 上に、マグネシウムと銀を10:1の比で混合した合金を蒸着して膜厚100nm  
mの電極を形成し、有機EL素子（二層型）を得た。

この素子により、直流電圧5Vでの発光輝度500 (cd/m<sup>2</sup>)、最大発光輝  
度9200 (cd/m<sup>2</sup>)、発光効率1.3 (1m/W)、x=0.64の赤色発光  
が得られた。

10 化合物 (C 2) の固体膜（膜厚60nm）蛍光スペクトルのピーク波長は59  
0nmであり、化合物 (D 1) を5重量%含む化合物 (C 2) の固体膜（膜厚6  
0nm）蛍光スペクトルの短波長域面積は3.2%であった。得られた素子のE  
L発光スペクトルの短波長域面積は3.5%であった。

#### [実施例4]

15 表1の化合物 (A 22) と表2の化合物 (B 10) を93:7の比で塩化メチ  
レンに溶解させた溶液を用い、洗浄したITO電極付きガラス板上に、スピンド  
ーティング法により膜厚50nmの正孔注入型発光層を作製した。得られた正孔  
注入型発光層の上に、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート) (1-ナ  
フトラート) ガリウム錯体を蒸着して、膜厚40nmの電子注入層を作製し、さ  
らにその上に、マグネシウムと銀を10:1の比で混合した合金を蒸着して膜厚  
20

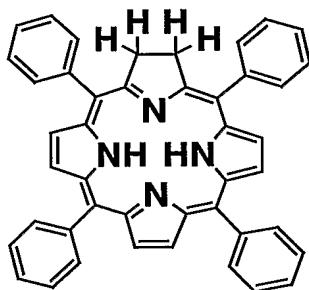
100 nmの電極を形成し、有機EL素子（二層型）を得た。

この素子により、直流電圧5 Vでの発光輝度2200 (cd/m<sup>2</sup>)、最大発光輝度15600 (cd/m<sup>2</sup>)、発光効率2.3 (1 m/W)、x=0.61の赤色発光が得られた。

化合物(A22)の固体膜(膜厚50 nm)蛍光スペクトルのピーク波長は560 nmであり、化合物(B10)を5重量%含む化合物(A22)の固体膜(膜厚50 nm)蛍光スペクトルの短波長域面積は13 %であった。得られた素子のEL発光スペクトルの短波長域面積は16 %であった。

#### [実施例5]

洗浄したITO電極付きガラス板上に、表1の化合物(A19)と下記化合物(D2)：



を99:1の比で共蒸着して、膜厚50 nmの正孔注入型発光層を作製した。次いで、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(p-シアノフェノラート)ガリウム錯体を蒸着して、正孔注入型発光層の上に膜厚30 nmの電子注入層を作製し、さらにその上に、マグネシウムと銀を10:1の比で混合した合金を蒸着して膜厚100 nmの電極を形成し、有機EL素子（二層型）を得た。

この素子により、直流電圧5 Vでの発光輝度430 (cd/m<sup>2</sup>)、最大発光輝度23400 (cd/m<sup>2</sup>)、発光効率2.4 (1 m/W)、x=0.68の赤色発光が得られた。

化合物(A19)の固体膜(膜厚50 nm)蛍光スペクトルのピーク波長は630 nmであった。化合物(D2)を5重量%含む化合物(A19)の固体膜(膜厚50 nm)蛍光スペクトルにも、得られた素子のEL発光スペクトルにも、6

0.0 nm以下の部分は殆ど存在しなかった。

[実施例6]

洗浄したITO電極付きガラス板上にTPDを蒸着して、膜厚2.0 nmの正孔注入層を作製した。次いで、得られた正孔注入層上に、表1の化合物(A3.6)と表2の化合物(B4.6)を9:1の比で共蒸着して膜厚4.0 nmの発光層を作製し、得られた発光層上にA1q.3を蒸着して、膜厚3.0 nmの電子注入層を作製した。さらにその上に、マグネシウムと銀を10:1の比で混合した合金を蒸着して膜厚2.00 nmの電極を形成し、有機EL素子(三層型)を得た。

この素子により、直流電圧5 Vで発光輝度5100 (cd/m<sup>2</sup>) の赤色発光が得られた。発光輝度500 (cd/m<sup>2</sup>) で定電流駆動したときの半減寿命は3000時間であった。

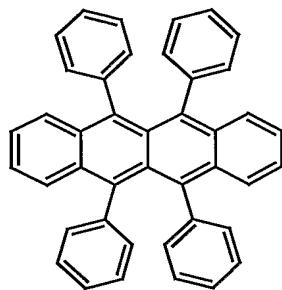
[比較例1]

化合物(A3.6)に代えてN, N, N', N' - テトラキス [p-( $\alpha$ , $\alpha$ -ジメチルベンジル) フェニル] - 9, 10 - アントラセンジアミン(R1)(固体膜蛍光ピーク波長530 nm)を用いる以外は、実施例6と同じ材料を用い、同一の共蒸着比率、膜厚等の条件で有機EL素子を作製した。

この素子により得られた発光の直流電圧5 Vでの発光輝度は2600 (cd/m<sup>2</sup>) であり、発光色も橙色であった。発光輝度500 (cd/m<sup>2</sup>) で定電流駆動したときの半減寿命は400時間で、時間とともに黄色に変色した。

[実施例7]

洗浄したITO電極付きガラス板上に、TPDを真空蒸着して膜厚4.0 nmの正孔注入層を作製した。得られた正孔注入層の上に、表1の化合物(A1.6)と下記に構造を示すルブレン(C3)：



を4:6の比で共蒸着して、膜厚30nmの発光層を作製し、さらにその上にA1q3を蒸着して、膜厚30nmの電子注入層を作製した。得られた電子注入層の上に、マグネシウムと銀を10:1の比で混合した合金を蒸着して膜厚200nmの電極を形成し、有機EL素子（三層型）を得た。

この素子により、直流電圧5Vでの発光輝度が3700(c d/m<sup>2</sup>)、最大発光輝度が49000(c d/m<sup>2</sup>)、x=0.63の赤色発光が得られた。発光輝度500(c d/m<sup>2</sup>)で定電流駆動したときの半減寿命は1500時間であった。

ルブレン（C3）の固体膜（膜厚30nm）蛍光スペクトルのピーク波長は570nmであり、化合物（A16）を5重量%含む化合物（C3）の固体膜（膜厚30nm）蛍光スペクトルの短波長域面積は5%であった。得られた素子のEL発光スペクトルの短波長域面積は4.5%であった。

#### [比較例2]

化合物（A16）に代えて前記の化合物（D1）を用い、化合物（C3）に代えてA1q3（R2）（固体膜蛍光ピーク波長520nm）を用いる以外は、実施例7と同じ材料を用い、同一の共蒸着比率、膜厚等の条件で有機EL素子を作製した。

この素子により得られた発光は、最大発光輝度15000(c d/m<sup>2</sup>)、x=0.60（輝度500 c d/m<sup>2</sup>時）の赤橙色発光であり、輝度を高くすると発光色が黄色く変化した。発光輝度500(c d/m<sup>2</sup>)で定電流駆動したときの半減寿命は280時間であった。

#### [実施例8～44]

洗浄したITO電極付きガラス板上に、4, 4' -ビス [N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ] ビフェニル ( $\alpha$ -NPD) を蒸着して、膜厚30 nmの正孔注入層を形成した。次いで、この正孔注入層上に、表3の化合物を表中の比率で共蒸着し、膜厚30 nmの発光層を得た。その上に、ビス(2-メチル-5-フェニル-8-ヒドロキシキノリナート)(フェノラート)ガリウム錯体を蒸着して膜厚30 nmの電子注入層を作製し、さらにその上に、マグネシウムと銀を10:1の比で混合した合金を蒸着して膜厚100 nmの電極を形成し、有機EL素子(三層型)を得た。

得られた素子の発光特性を表3に示す。なお表中の「発光輝度」は直流5V印加時の値を表す。これらの実施例の有機EL素子は全て、最大発光輝度3000 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ ) 以上の高い輝度特性の黄色から赤色発光を示した。

実施例8において使用した化合物(B9)を5重量%含む化合物(A4)の固体膜(膜厚30 nm)蛍光スペクトルと実施例8の素子のEL発光スペクトルを、Fig. 2に示す。表3中の各実施例で用いた化合物(A)の固体膜(膜厚3.0 nm)蛍光スペクトルのピーク波長と、化合物(B)を5重量%含む化合物(A4)の固体膜(膜厚30 nm)蛍光スペクトルの短波長域面積の比率を表4に示した。本表に示さなかったものは素子のEL発光も黄から黄橙色のもので、本発明の化合物(C)と(D)の組み合わせには当てはまらないが、化合物(A)と(B)の組み合わせとして良好な特性を示す実施例である。

[表3]

実施例	化合物		比率	発光輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	最大発光輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	最大発光効率 (lm/W)
	A	B	A:B			
8	(A4)	(B9)	95:5	4210	34100	3.4
9	(A3)	(B2)	99:1	5450	45300	4.7
10	(A6)	(B8)	97:3	4890	38900	4.2
11	(A9)	(B16)	93:7	3630	32000	2.9
12	(A12)	(B21)	90:10	2200	35200	3.1
13	(A14)	(B24)	85:15	1900	33300	2.8
14	(A15)	(B26)	98:2	5250	49800	5.2
15	(A16)	(B28)	80:20	2000	30500	2.5
16	(A18)	(B32)	96:4	4230	44400	4.9
17	(A22)	(B34)	99:1	5980	52800	6.2
18	(A24)	(B35)	98:2	4990	55000	5.1
19	(A25)	(B39)	95:5	4110	50200	4.4
20	(A26)	(B42)	97:3	3890	47700	4.9
21	(A27)	(B43)	92:8	3100	36500	3.3
22	(A29)	(B46)	95:5	3420	41600	3.6
23	(A32)	(B50)	60:40	1200	48700	3.4
24	(A34)	(B52)	94:6	2800	31800	3.2
25	(A35)	(B54)	97:3	3840	46200	4.0
26	(A38)	(B55)	99:1	4740	45600	5.4
27	(A43)	(B56)	98:2	4420	50500	4.8
28	(A48)	(B58)	95:5	2580	42900	5.0
29	(A45)	(B60)	95:5	3820	36700	3.7
30	(A41)	(B62)	97:3	4310	43800	4.5
31	(A39)	(B67)	99:1	6010	39900	4.2
32	(A33)	(B41)	97:3	4670	44600	4.3
33	(A31)	(B87)	90:10	4020	42300	3.5
34	(A19)	(B4)	10:90	2450	34700	2.8
35	(A21)	(B27)	95:5	2360	41800	3.9
36	(A2)	(B14)	99:1	5090	54200	5.8
37	(A4)	(B69)	95:5	3020	35100	3.4
38	(A22)	(B70)	93:7	4150	32400	3.1
39	(A4)	(B71)	90:10	2280	30900	2.9
40	(A6)	(B72)	85:15	5490	36000	2.6
41	(A4)	(B73)	95:5	2010	41100	4.9
42	(A19)	(B74)	97:3	5980	56700	6.0
43	(A36)	(B75)	92:8	4680	33100	3.5
44	(A38)	(B76)	90:10	2170	38700	3.7

[表4]

実施例	化合物A	ビ <sup>°</sup> -ク波長 (nm)	化合物B	面積比率 (%)
8	(A4)	560	(B9)	6
11	(A9)	600	(B16)	2
12	(A12)	570	(B21)	6
13	(A14)	560	(B24)	10
14	(A15)	650	(B26)	15
15	(A16)	660	(B28)	14
16	(A18)	630	(B32)	4
17	(A22)	560	(B34)	6
18	(A24)	590	(B35)	4.5
19	(A25)	580	(B39)	9
20	(A26)	570	(B42)	8
21	(A27)	550	(B43)	18
22	(A29)	590	(B46)	4
23	(A32)	600	(B50)	15
24	(A34)	610	(B52)	11
32	(A33)	650	(B41)	3.5
33	(A31)	610	(B37)	3
35	(A21)	620	(B27)	4
36	(A2)	550	(B14)	7
37	(A4)	560	(B69)	5
38	(A22)	560	(B70)	5
39	(A4)	560	(B71)	8
41	(A4)	560	(B73)	9
44	(A38)	590	(B76)	11

[比較例3]

化合物(A4)に代えてA1q3を用いる以外は、実施例8と同じ材料、条件で有機EL素子を作製した。

この素子により、直流電圧5Vでの発光輝度280(cd/m<sup>2</sup>)、最大発光輝度9800(cd/m<sup>2</sup>)、発光効率0.8(1m/W)の発光が得られた。

[比較例4]

化合物(B9)に代えて化合物(A15)を用いる以外は、実施例8と同じ材料、条件で有機EL素子を作製した。

この素子により、直流電圧5Vでの発光輝度2920(cd/m<sup>2</sup>)、最大発光

輝度35000 (cd/m<sup>2</sup>)、発光効率3.6 (1m/W) の発光が得られたが、発光色は黄橙色で、そのCIE色度座標のxは0.59であった。

5 [比較例5]

比較例4において、さらに化合物(A4)の代わりにA1q3を用いる以外は、実施例8と同じ材料、条件で有機EL素子を作製した。

この素子により、直流電圧5Vでの発光輝度1850 (cd/m<sup>2</sup>)、最大発光輝度38700 (cd/m<sup>2</sup>)、発光効率3.9 (1m/W)、x=0.57の黄橙色発光が得られた。

10 比較例4および5で用いた化合物(A15)を5重量%含む化合物(A4)の固体膜(膜厚30nm)蛍光スペクトルのピーク波長は640nmであり、実施例8で用いた化合物(B9)のそれは630nmであるので、ピーク波長で見る限り化合物(A15)の方がより赤くなるように推測できる。しかし、化合物(A15)のスペクトルはすそが広がっており、短波長域面積は25%にもなるため、比較例4および5の素子から得られる発光は黄橙色系の色であった。輝度、効率等の特性は申し分ないので、黄橙色の素子としては用いることは十分に可能であるが、フルカラーディスプレイ用の赤色素子として用いるには短波長成分が多く色バランスを欠くことになる。

20 [比較例6]

化合物(A4)に代えてA1q3を、化合物(B9)に代えて前記化合物(D2)を用いる以外は、実施例8と同じ材料、条件で有機EL素子を作製した。

この素子により、直流電圧5Vでの発光輝度180 (cd/m<sup>2</sup>)、最大発光輝度18700 (cd/m<sup>2</sup>)、発光効率1.2 (1m/W)、x=0.48の発光が得られた。得られたEL発光スペクトルは、化合物(D2)からの発光である赤色領域の鋭いピークとともに、A1q3からの発光である緑色領域の幅広いピークが観測された。このために、色度が非常に悪い、白っぽい発光になった。

## [実施例4 5]

洗浄したITO電極付きガラス板上に、 $\alpha$ -NPDを蒸着して膜厚20 nmの正孔注入層を得た。次いで、表1の化合物(A25)と化合物(A46)を8:2の比で共蒸着して膜厚40 nmの発光層を作製し、次いでA1q3を蒸着して膜厚30 nmの電子注入層を作製した。その上に、まずフッ化リチウム(LiF)を0.5 nmの膜厚となるよう蒸着し、さらにアルミニウム(A1)を200 nmの膜厚となるよう蒸着して電極を形成して、有機EL素子(三層型)を得た。

この素子により、直流電圧5 Vでの発光輝度5800 (cd/m<sup>2</sup>)、最大発光輝度41200 (cd/m<sup>2</sup>)、発光効率4.5 (1m/W)、x=0.65の赤色発光が得られた。

化合物(A25)の固体膜(膜厚40 nm)蛍光スペクトルのピーク波長は580 nmであり、化合物(A46)を5重量%含む化合物(A25)の固体膜(膜厚50 nm)蛍光スペクトルの短波長域面積は4.5%であった。得られた素子のEL発光スペクトルの短波長域面積は3%であった。

## [実施例4 6]

発光層として、表2の化合物(B4)と化合物(B32)を95:5の比で共蒸着した膜厚30 nmの薄膜を設ける以外は、実施例8と同じ材料、条件で有機EL素子を作製した。

この素子により、直流電圧5 Vでの発光輝度1300 (cd/m<sup>2</sup>)、最大発光輝度34600 (cd/m<sup>2</sup>)、発光効率3.8 (1m/W)、x=0.64の赤色発光が得られた。

化合物(B4)の固体膜(膜厚30 nm)蛍光スペクトルのピーク波長は580 nmであり、化合物(B32)を5重量%含む化合物(B4)の固体膜(膜厚30 nm)蛍光スペクトルの短波長域面積は4%であった。得られた素子のEL発光スペクトルの短波長域面積は4%であった。

## [実施例4 7]

発光層として、前記化合物(C1)と表2の化合物(B9)を98:2の比で

共蒸着した膜厚30nmの薄膜を設ける以外は、実施例8と同じ材料、条件で有機EL素子を作製した。

この素子により、直流電圧5Vでの発光輝度3200 (cd/m<sup>2</sup>)、最大発光輝度28300 (cd/m<sup>2</sup>)、発光効率3.2 (1m/W) x=0.62の赤色発光が得られた。

化合物(C1)の固体膜(膜厚30nm)蛍光スペクトルのピーク波長は560nmであり、化合物(B9)を5重量%含む化合物(C1)の固体膜(膜厚30nm)蛍光スペクトルの短波長域面積は5.5%であった。得られた素子のEL発光スペクトルの短波長域面積は7%であった。

10 [実施例48]

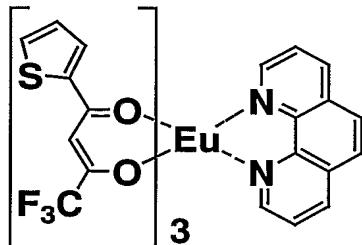
発光層として、前記化合物(C2)と表2の化合物(B49)を9:1の比で共蒸着した膜厚30nmの薄膜を設ける以外は、実施例8と同じ材料、条件で有機EL素子を作製した。

この素子により、直流電圧5Vでの発光輝度1700 (cd/m<sup>2</sup>) 最大発光輝度51200 (cd/m<sup>2</sup>)、発光効率4.5 (1m/W)、x=0.61の赤色発光が得られた。

化合物(C2)の固体膜(膜厚30nm)蛍光スペクトルのピーク波長は590nmであり、化合物(B49)を5重量%含む化合物(C2)の固体膜(膜厚30nm)蛍光スペクトルの短波長域面積は9%であった。得られた素子のEL発光スペクトルの短波長域面積は12%であった。

20 [実施例49]

発光層として、表1の化合物(A15)と下記化合物(D3)：



を98:2の比で共蒸着した膜厚30nmの薄膜を設ける以外は、実施例8と同じ材料、条件で有機EL素子を作製した。

この素子により、直流電圧5Vでの発光輝度4200(c d/m<sup>2</sup>) 最大発光輝度32100(c d/m<sup>2</sup>)、発光効率3.1(1m/W)の赤色発光が得られた。

化合物(A15)の固体膜(膜厚30nm) 蛍光スペクトルのピーク波長は650nmであった。化合物(D3)を5重量%含む化合物(A15)の固体膜(膜厚30nm) 蛍光スペクトルにも、得られた素子のEL発光スペクトルにも、600nm以下の部分は殆ど存在しなかった。

#### [実施例50]

発光層として、表1の化合物(A2)と前記化合物(D1)を95:5の比で共蒸着した膜厚30nmの薄膜を設ける以外は、実施例8と同じ材料、条件で有機EL素子を作製した。

この素子により、直流電圧5Vでの発光輝度2400(c d/m<sup>2</sup>) 最大発光輝度17800(c d/m<sup>2</sup>)、発光効率2.2(1m/W)の赤色発光が得られた。

化合物(A2)の固体膜(膜厚30nm) 蛍光スペクトルのピーク波長は550nmであり、化合物(D1)を5重量%含む化合物(A2)の固体膜(膜厚30nm) 蛍光スペクトルの短波長域面積は8%であった。得られた素子のEL発光スペクトルの短波長域面積は6%であった。

#### [実施例51]

洗浄したITO電極付きガラス板上に、 $\alpha$ -NPDを蒸着して、膜厚40nmの正孔注入層を得た。次いで、N, N, N', N' -テトラ-p-ビフェニリル-1, 4-ナフタレンジアミンを蒸着して膜厚10nmの第一発光層を形成し、表1の化合物(A6)と表2の化合物(B9)を95:5の比で共蒸着して膜厚30nmの第二発光層を形成し、さらにビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(フェノラート)ガリウム錯体を蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1の比で混合した合金を蒸着して膜厚100nmの電極を形成し、有機EL素子(四層型)を得た。

この素子により、直流電圧5Vでの発光輝度5800 (cd/m<sup>2</sup>)、最大発光輝度35400 (cd/m<sup>2</sup>)、発光効率3.7 (1m/W) のほぼ白色の発光が得られた。これは、第一発光層からの淡青色発光と第二発光層からの赤色発光が同時に起こっていることを示す。

5 化合物 (A 6) の固体膜 (膜厚30nm) 蛍光スペクトルのピーク波長は560nmであった。

#### [実施例52]

10 洗浄したITO電極付きガラス板上に、4, 4', 4" -トリス [N-(3-メチルフェニル) -N-フェニルアミノ] トリフェニルアミンを蒸着して、膜厚60nmの第一正孔注入層を作製した。次いで、 $\alpha$ -NPDを蒸着して、膜厚20nmの第二正孔注入層を作製した。続いて、表1の化合物 (A 1 3) と表2の化合物 (B 1 2) を92:8の比で共蒸着して膜厚10nmの発光層を作製し、さらにA 1 q 3を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作製した。その上に、LiFを0.2nmの膜厚となるように蒸着し、次いでA 1 を150nmの膜厚となるように蒸着して電極を形成して、有機EL素子 (四層型) を得た。

15 この素子により、直流電圧5Vでの発光輝度6600 (cd/m<sup>2</sup>)、最大発光輝度36500 (cd/m<sup>2</sup>)、発光効率4.1 (1m/W) の赤色発光が得られた。発光輝度500 (cd/m<sup>2</sup>) で定電流駆動したときの半減寿命は2400時間であった。

20 化合物 (A 1 3) の固体膜 (膜厚50nm) 蛍光スペクトルのピーク波長は580nmであり、化合物 (B 1 2) を5重量%含む化合物 (A 1 3) の固体膜 (膜厚50nm) 蛍光スペクトルの短波長域面積は2%であった。

#### [実施例53]

25 第一正孔注入層として、表1の化合物 (A 1 8) で蒸着した膜厚30nmの薄膜を設ける以外は、実施例52と同じ材料、条件で有機EL素子を作製した。

この素子により、最大発光輝度22300 (cd/m<sup>2</sup>)、発光効率2.6 (1m/W) の発光が得られた。発光輝度500 (cd/m<sup>2</sup>) で定電流駆動したとき

の半減寿命は1800時間であった。

[比較例7]

化合物(A13)の代わりに $\alpha$ -NPD(固体膜蛍光ピーク波長440nm)を用いる以外は、実施例52と同じ材料、条件で有機EL素子を作製した。

5 この素子により得られた発光の最大発光輝度は12200(cd/m<sup>2</sup>)であり、発光輝度500(cd/m<sup>2</sup>)で定電流駆動したときの半減寿命は220時間であった。

[実施例54]

10 4, 4', 4''-トリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミンの代わりに銅フタロシアニンの膜厚20nmの正孔注入層を設ける以外は、実施例52と同じ材料、条件で有機EL素子を作製した。

この素子により、最大発光輝度32600(cd/m<sup>2</sup>)、発光効率3.8(1m/W)の発光が得られた。発光輝度500(cd/m<sup>2</sup>)で定電流駆動したときの半減寿命は1900時間であった。

15 [比較例8]

化合物(B12)の代わりに4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノスチリル)-4H-ピラン(DCM)を用いる以外は、実施例54と同じ材料、条件で有機EL素子を作製した。

20 この素子により得られた発光は黄橙色で、その最大発光輝度は11200(cd/m<sup>2</sup>)であり、発光輝度500(cd/m<sup>2</sup>)で定電流駆動したときの半減寿命は320時間であった。

DCMを5重量%含む化合物(A13)の固体膜(膜厚50nm)蛍光スペクトルの短波長域面積は30%であった。

[実施例55]

25 洗浄したITO電極付きガラス板上に、TPDを蒸着して、膜厚20nmの正孔注入層を得た。次いで、表2の化合物(B2)と化合物(B70)を9:1の比で共蒸着し、膜厚40nmの発光層を作製し、次いでA1q3を蒸着して膜厚

30 nmの電子注入層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1の比で混合した合金を蒸着して、膜厚200 nmの電極を形成し、有機EL素子(三層型)を得た。

この素子により、直流電圧5 Vで発光輝度4900 (cd/m<sup>2</sup>) の赤色発光が得られた。発光輝度500 (cd/m<sup>2</sup>) で定電流駆動したときの半減寿命は3000時間であった。

化合物(B2)の固体膜(膜厚40 nm)蛍光スペクトルのピーク波長は570 nmであり、化合物(B70)を5重量%含む化合物(B2)の固体膜(膜厚40 nm)蛍光スペクトルの短波長域面積は5%であった。得られた素子のEL発光スペクトルの短波長域面積は4%であった。

#### [実施例56]

発光層として、表1の化合物(A4)と表2の化合物(B77)を95:5の比で共蒸着した膜厚30 nmの薄膜を設ける以外は、実施例8と同じ材料、条件で有機EL素子を作製した。

この素子により、直流電圧5 Vでの発光輝度4230 (cd/m<sup>2</sup>)、最大発光輝度45400 (cd/m<sup>2</sup>)、発光効率4.2 (1 m/W)、x=0.62の赤色発光が得られた。

化合物(A4)の固体膜(膜厚30 nm)蛍光スペクトルのピーク波長は560 nmであり、化合物(B81)を5重量%含む化合物(A4)の固体膜(膜厚30 nm)蛍光スペクトルの短波長域面積は6%であった。得られた素子のEL発光スペクトルの短波長域面積は5.5%であった。

#### [実施例57]

発光層として、表1の化合物(A4)と表2の化合物(B81)を95:5の比で共蒸着した膜厚30 nmの薄膜を設ける以外は、実施例8と同じ材料、条件で有機EL素子を作製した。

この素子により、直流電圧5 Vでの発光輝度5860 (cd/m<sup>2</sup>)、最大発光輝度52200 (cd/m<sup>2</sup>)、発光効率5.9 (1 m/W)、x=0.62の赤

色発光が得られた。

化合物（B 8 1）を5重量%含む化合物（A 4）の固体膜（膜厚30 nm）蛍光スペクトルの短波長域面積は7%であった。得られた素子のEL発光スペクトルの短波長域面積は7.5%であった。

5 [実施例5 8]

発光層として、表1の化合物（A 2 2）と表2の化合物（B 8 3）を97:3の比で共蒸着した膜厚30 nmの薄膜を設ける以外は、実施例8と同じ材料、条件で有機EL素子を作製した。

この素子により、直流電圧5 Vでの発光輝度3300 (cd/m<sup>2</sup>)、最大発光輝度61600 (cd/m<sup>2</sup>)、発光効率6.5 (1 m/W)、x=0.62の赤色発光が得られた。

化合物（B 8 3）を5重量%含む化合物（A 2 2）の固体膜（膜厚30 nm）蛍光スペクトルの短波長域面積は6%であった。得られた素子のEL発光スペクトルの短波長域面積は7%であった。

15 [実施例5 9]

発光層として、表1の化合物（A 4 9）と表2の化合物（B 9）を97:3の比で共蒸着した膜厚20 nmの薄膜を設ける以外は、実施例5 2と同じ材料、条件で有機EL素子を作製した。

この素子により、直流電圧5 Vでの発光輝度2500 (cd/m<sup>2</sup>)、最大発光輝度34500 (cd/m<sup>2</sup>)、発光効率4.0 (1 m/W)、x=0.63の赤色発光が得られた。

化合物（A 4 9）の固体膜（膜厚20 nm）蛍光スペクトルのピーク波長は560 nmであり、化合物（B 9）を5重量%含む化合物（A 4 9）の固体膜（膜厚20 nm）蛍光スペクトルの短波長域面積は5%であった。得られた素子のEL発光スペクトルの短波長域面積は4%であった。

25 [実施例6 0～7 4]

発光層として、表5で示した組み合わせで共蒸着した膜厚30 nmの薄膜を設

ける以外は、実施例 8 と同様の方法で有機EL素子を作製した。

得られた素子の発光特性を表 5 に示す。なお表中の「発光輝度」は直流 5 V 印加時の値を表す。本実施例の有機EL素子は全て、最大発光輝度 3 0 0 0 0 (cd/m<sup>2</sup>) 以上の高い輝度特性の赤色発光を示した。

5 表 5 中の各実施例で用いた化合物 (C) の固体膜 (膜厚 30 nm) 蛍光スペクトルのピーク波長と化合物 (D) を 5 重量% 含む化合物 (A4) の固体膜 (膜厚 30 nm) 蛍光スペクトルの短波長域面積を表 6 に示した。

[表 5]

実施例	化合物 C(or A)	化合物 D(or B)	比率 C:D	発光輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	最大発光輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	最大発光効率 (lm/W)
60	(A49)	(B69)	97:3	3420	38600	4.2
61	(A50)	(B81)	93:7	5230	48200	4.9
62	(A54)	(B9)	95:5	4200	42200	4.1
63	(A60)	(B73)	98:2	6900	58300	5.8
64	(A63)	(B77)	85:15	2650	32800	3.2
65	(A84)	(B83)	80:20	2000	30500	3.5
66	(A90)	(B70)	96:4	5250	62400	5.9
67	(A95)	(B37)	99:1	5960	38800	3.4
68	(A97)	(B10)	98:2	5290	54600	5.1
69	(A30)	(A33)	95:5	2160	40400	4.4
70	(A75)	(A48)	97:3	5890	41700	4.3
71	(B6)	(A94)	92:8	3100	49500	4.8
72	(B8)	(A96)	95:5	2460	31600	3.3
73	(B3)	(B9)	60:40	3500	38700	3.4
74	(B5)	(B81)	94:6	4400	51800	5.2

10

[表 6]

実施例	化合物 C	ピーク波長 (nm)	化合物 D	面積比率 (%)
60	(A49)	560	(B69)	5
61	(A50)	550	(B81)	7
62	(A54)	590	(B9)	6
63	(A60)	570	(B73)	9
64	(A63)	550	(B77)	6
65	(A84)	600	(B83)	6
66	(A90)	580	(B70)	5

67	(A95)	610	(B37)	3
68	(A97)	620	(B10)	12
69	(A30)	600	(A38)	10
70	(A75)	550	(A48)	15
71	(B6)	590	(A94)	17
72	(B8)	570	(A96)	7
73	(B3)	560	(B9)	6
74	(B5)	550	(B81)	7

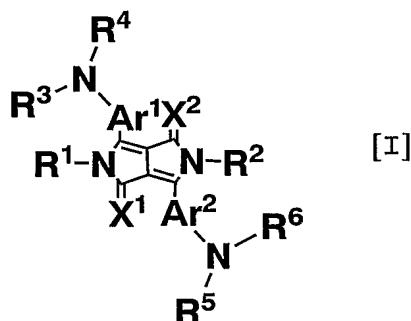
以上の実施例から明らかであるように、得られた有機EL素子は発光効率、発光輝度の向上と長寿命化を達成するものであり、併用される発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料、電子注入材料、増感剤、樹脂、電極材料等および素子作製方法を限定するものではない。

本願の開示は、2001年12月3日に出願された特願2001-36803号および2002年1月28日に出願された特願2002-18009号に記載の主題と関連しており、それらの開示内容は引用によりここに援用される。

既に述べられたもの以外に、本発明の新規かつ有利な特徴から外れることなく、上記の実施形態に様々な修正や変更を加えてもよいことに注意すべきである。従って、そのような全ての修正や変更は、添付の請求の範囲に含まれることが意図されている。

## 請求の範囲

1. ペリレン環を有する化合物（A）とジケトピロロピロール骨格を有する化合物（B）とを含む有機エレクトロルミネセンス素子用組成物。
- 5 2. 前記化合物（A）の固体膜の蛍光スペクトルのピーク波長が550 nm 以上である請求項1記載の有機エレクトロルミネセンス素子用組成物。
3. 前記化合物（A）が、ペリレン環に、置換基として置換もしくは未置換のアミノ基を有する化合物である請求項1または2記載の有機エレクトロルミネセンス素子用組成物。
- 10 4. 前記化合物（A）が、ペリレン環に、置換基として置換もしくは未置換のアミノ基を2～4個有する化合物である請求項3記載の有機エレクトロルミネセンス素子用組成物。
5. 前記化合物（A）が、ペリレン環に、置換基として置換もしくは未置換のアミノ基を1個のみ有する化合物である請求項3記載の有機エレクトロルミネセンス素子用組成物。
- 15 6. 前記アミノ基がジアリールアミノ基である請求項3～5のいずれか1項記載の有機エレクトロルミネセンス素子用組成物。
7. 前記化合物（B）が、赤色蛍光を有する化合物である請求項1～6のいずれか1項記載の有機エレクトロルミネセンス素子用組成物。
- 20 8. 前記化合物（B）が、下記一般式〔I〕で表されるジケトピロロピロール骨格を有するジアミン化合物である請求項1～7のいずれか1項記載の有機エレクトロルミネセンス素子用組成物。



(式中、R<sup>1</sup>～R<sup>6</sup>は、それぞれ独立に水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基またはアリール基（環中に複素原子を有してもよい）を表す。Ar<sup>1</sup>およびAr<sup>2</sup>は、それぞれ独立に置換もしくは未置換のアリール基（環中に複素原子を有してもよい）を表す。X<sup>1</sup>およびX<sup>2</sup>は、それぞれ独立にO、S、Se、NE<sup>1</sup>またはCE<sup>2</sup>E<sup>3</sup>を表し、E<sup>1</sup>は電子吸引性基を表し、E<sup>2</sup>およびE<sup>3</sup>は水素原子または置換基を表すが少なくともどちらか一方は電子吸引性基を表す。)

9. 前記化合物（A）と化合物（B）の合計量に対し前記化合物（A）の含有量が50～99.999重量%であり、前記化合物（B）の含有量が0.001～50重量%である請求項1～8のいずれか1項記載の有機エレクトロルミネセンス素子用組成物。

10. 以下の特性を有する化合物（C）と化合物（D）とを含む有機エレクトロルミネセンス素子用組成物：

15 (1) 化合物（C）：固体膜の蛍光スペクトルのピーク波長が550 nm以上である化合物；

(2) 化合物（D）：前記化合物（C）に対し5重量%含有させた固体膜の500～800 nmの蛍光スペクトル領域における600 nm以下の波長部分の占める面積が全体の20%以下である化合物。

11. 前記化合物（D）が、前記面積が全体の5%以下である化合物である請求項10記載の有機エレクトロルミネセンス素子用組成物。

12. 前記化合物（C）と化合物（D）の合計量に対し前記化合物（C）の含有量が50～99.999重量%であり、前記化合物（D）の含有量が0.00

1～50重量%である請求項10または11記載の有機エレクトロルミネセンス素子用組成物。

13. 前記化合物(C)および化合物(D)のうちの少なくとも一方がペリレン環を有する化合物(A)である請求項10～12のいずれか1項記載の有機エレクトロルミネセンス素子用組成物。

14. 前記化合物(A)が、ペリレン環に、置換基として置換もしくは未置換のアミノ基を有する化合物である請求項13記載の有機エレクトロルミネセンス素子用組成物。

15. 前記化合物(C)および化合物(D)のうちの少なくとも一方がジケトピロロピロール骨格を有する化合物(B)である請求項10～14のいずれか1項記載の有機エレクトロルミネセンス素子用組成物。

16. 陽極と陰極とからなる一対の電極と、前記電極間に形成された発光層を含む一層以上の有機層とを含む有機エレクトロルミネセンス素子であって、前記有機層のうちの少なくとも一層が請求項1～9のいずれか1項記載の有機エレクトロルミネセンス素子用組成物からなる層である有機エレクトロルミネセンス素子。

17. 前記有機エレクトロルミネセンス素子用組成物を含む層が前記発光層である請求項16記載の有機エレクトロルミネセンス素子。

18. 陽極と陰極とからなる一対の電極と、前記電極間に形成された少なくとも一層の発光層とを含む有機エレクトロルミネセンス素子であって、前記発光層のうちの少なくとも一層が請求項10～15のいずれか1項記載の有機エレクトロルミネセンス素子用組成物からなる層である有機エレクトロルミネセンス素子。

19. 前記陰極と前記発光層との間に形成された少なくとも一層の電子注入層をさらに含む請求項16～18のいずれか1項記載の有機エレクトロルミネセンス素子。

20. 前記陽極と前記発光層との間に形成された少なくとも一層の正孔注入層をさらに含む請求項16～19のいずれか1項記載の有機エレクトロルミネセン

又素子。

FIG.1A

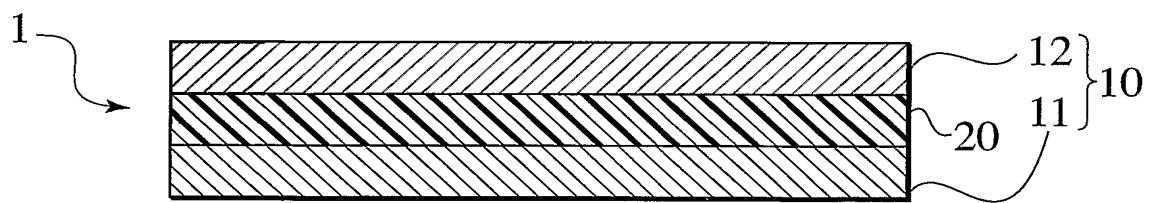


FIG.1B

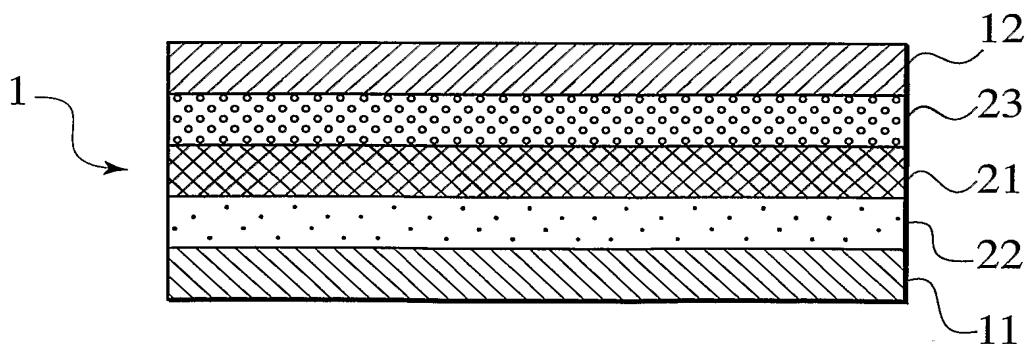
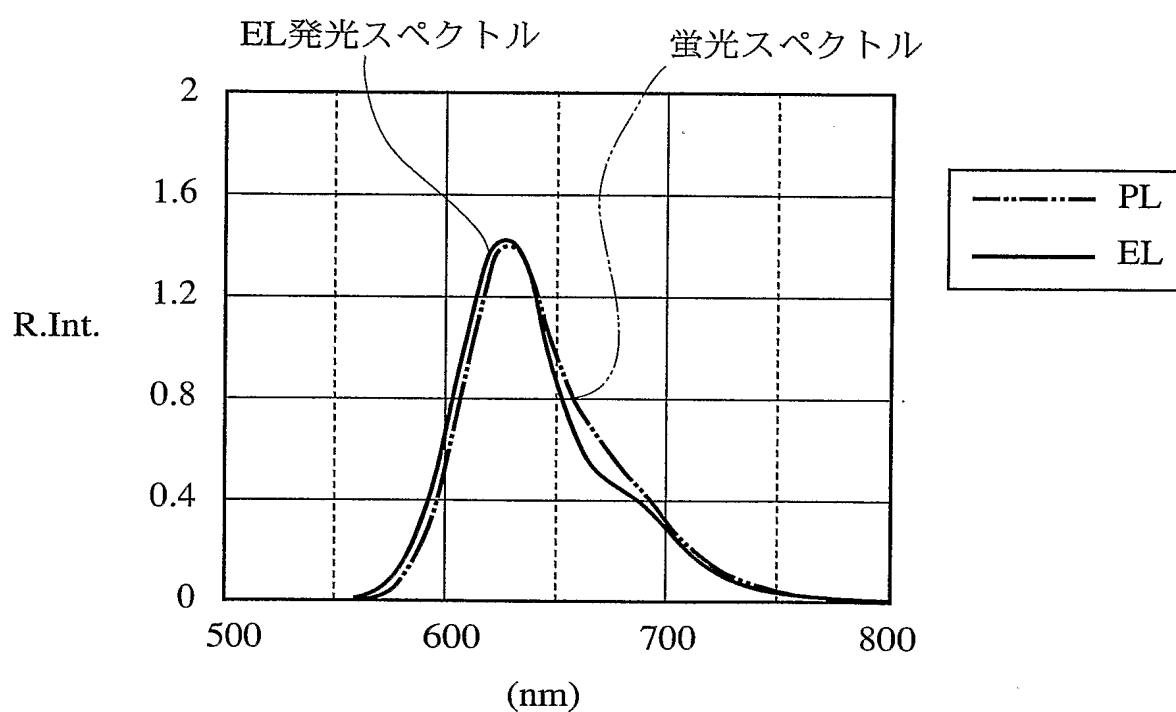


FIG.2



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/12592

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>7</sup> C09K11/06, H05B33/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C09K11/06, H05B33/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A X	EP 965629 A1 (TOYO INK MFG. CO., LTD.), 22 December, 1999 (22.12.99), & JP 2001-11031 A	1-9 10-14, 16-20
A X	EP 1087006 A1 (CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.), 28 March, 2001 (28.03.01), & JP 2001-139940 A	1-9 10-12, 15-20
A X	US 5529853 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD.), 25 June, 1996 (25.06.96), & JP 6-322362 A	1-9 10-12, 16-20
A X	JP 2001-213866 A (Kuraray Co., Ltd.), 07 August, 2001 (07.08.01), Claims; Par. No. [0031] (Family: none)	1-9 10-12, 16-20

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

- \* Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
04 March, 2003 (04.03.03)

Date of mailing of the international search report  
18 March, 2003 (18.03.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/12592

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A X	JP 11-329733 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 30 November, 1999 (30.11.99), Claims; Par. No. [0032]; example 1; Fig. 1 (Family: none)	1-9 10-12, 16-20
A X	JP 2001-257077 A (Toray Industries, Inc.), 21 September, 2001 (21.09.01), Claims; Par. No. [0033] (Family: none)	1-9 10-12, 15-20
A	JP 2001-176664 A (NEC Corp.), 29 June, 2001 (29.06.01), & US 2002/0034654 A1	1-20
A	JP 2000-133457 A (Mitsui Chemicals, Ltd.), 12 May, 2000 (12.05.00), Claims; Par. No. [0063] (Family: none)	1-20

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 C09K11/06, H05B33/14

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 C09K11/06, H05B33/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A X	E P 9 6 5 6 2 9 A 1 (TOYO INK MFG. CO., LTD) 1999. 12. 22 & J P 2 0 0 1 - 1 1 0 3 1 A	1 ~ 9 10-14, 16-20
A X	E P 1 0 8 7 0 0 6 A 1 (CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.) 2001. 03. 28 & J P 2 0 0 1 - 1 3 9 9 4 0 A	1 ~ 9 10-12, 15-20
A X	U S 5 5 2 9 8 5 3 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD) 1996. 06. 25 & J P 6 - 3 2 2 3 6 2 A	1 ~ 9 10-12, 16-20

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

04. 03. 03

## 国際調査報告の発送日

18.03.03

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官 (権限のある職員)

渡辺 陽子

4V 9279



電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A X	J P 2 0 0 1 - 2 1 3 8 6 6 A (株式会社クラレ) 2001.08.07 特許請求の範囲、【0 0 3 1】欄 (ファミリーなし)	1 ~ 9 10-12, 16-20
A X	J P 1 1 - 3 2 9 7 3 3 A (工業技術院長) 1999.11.30、特許請 求の範囲、【0 0 3 2】欄、実施例1、図1 (ファミリーなし)	1 ~ 9 10-12, 16-20
A X	J P 2 0 0 1 - 2 5 7 0 7 7 A (東レ株式会社) 2001.09.21 特許請求の範囲、【0 0 3 3】欄 (ファミリーなし)	1 ~ 9 10-12, 15-20
A	J P 2 0 0 1 - 1 7 6 6 6 4 A (日本電気株式会社) 2001.06. 29&U S 2 0 0 2 / 0 0 3 4 6 5 4 A 1	1 ~ 2 0
A	J P 2 0 0 0 - 1 3 3 4 5 7 A (三井化学株式会社) 2000.05. 12、特許請求の範囲、【0 0 6 3】欄 (ファミリーなし)	1 ~ 2 0